**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

OK .

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS
MONOCRISTALINAS DE SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$ E
DE Sr_2RuO_4**

Diógenes Reyes Ardila

Tese apresentada à Área
Interunidades Ciência e Engenharia de
Materiais, IFSC, IQSC, EESC, da
Universidade de São Paulo, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Andreeta

**São Carlos
1996**

Reyes, Ardila Diógenes

**Preparação e caracterização de fibras monocristalinas de SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$ e de Sr_2RuO_4 /Reyes Ardila Diógenes -- São Carlos, 1996.
84 p.**

Tese (Mestrado)--Instituto de Física de São Carlos, 1996.

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Andreeta

1. LHPG. 2. Processamento cerâmico. 3. Fibra monocristalina. I. Título.

Ciência e Engenharia de Materiais

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Instituto de Física de São Carlos

Instituto de Química de São Carlos

CAIXA POSTAL - 369

CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil

Tel/Fax: (016) 274-9285

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **DIÓGENES REYES ARDILA** APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 12/07/1996.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. José Pedro Andreetta (FCM-IFSC/USP)

Prof. Dr. Edgar Dutra Zannoto (DEMA - UFSCar)

Profa. Dra. Silvia Lúcia Cuffini (Universidad de Córdoba)

À minha família filial e acadêmica, em particular à Professora Lisa A. Prato e aos membros da IAPS pela permanente motivação e pelos convites para participar da sua conferência anual, respectivamente.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Pesquisas (CNPq) do Brasil pelo apoio financeiro durante a realização deste trabalho.

Aos Professores José Pedro Andreeta e Antonio Carlos Hernandes pelas valiosas sugestões e discussões propostas durante a pesquisa e pela minha apresentação diante da comunidade de crescedores de cristais do Brasil.

Às Professoras Yvonne P. Mascarenhas e Silvia L. Cuffini pela cooperação na caracterização estrutural das amostras.

Aos Professores Milton Ferreira de Souza e Dulcina F. de Souza pelas suas sugestões e paciente instrução na área de processamento de materiais cerâmicos.

Ao Marcello R. B. Andreeta pela sua participação em vários experimentos no sistema LHPG horizontal e pela instrução na execução desta técnica.

Ao grupo de cerâmicas ferroelétricas da UFSCar nas pessoas do Professor J. A. Eiras, a Professora Ducinei Garcia, Everaldo N. Moreira e Luis Bássora pela participação na preparação de materia prima e caracterização elétrica de algumas amostras.

Aos colegas contemporâneos dos vários grupos de pesquisa do DFCM e do DEMA da UFSCar pela convivência e pelas suas contribuições na minha formação como pesquisador, em particular ao Marcelo pelas informações sobre técnicas de microscopia, ao Juan pelas informações sobre caracterização estrutural de cristais, ao Pedro pelas informações sobre preparação e caracterização de heteroestruturas, ao Lino pelas informações sobre física de lasers, ao Eiji pelas informações sobre processamento de cerâmicas e compósitos, ao Paulo pelas informações sobre tratamentos químicos na limpeza de materiais, a Elizabeth (Betty) pelas informações sobre preparação e caracterização de filmes de compostos iônicos, a Silvana, ao César e ao Dahmouche pelas informações sobre processamento e caracterização de material vítreo e cerâmico, ao Jorge pelas informações sobre processamento e caracterização de polímeros, a Rosamel pelas informações sobre caracterização e tratamento de metais, ao Alexandre pelas informações sobre caracterização de materiais vítreos, a Virginia, ao Jamilson, ao Daniel e ao Evandro pelas informações sobre caracterização de materia prima na área de preparação de cerâmicas.

Aos técnicos de vários grupos do IFSC pelas sugestões e ajuda na realização de algumas tarefas, em particular ao João (Frigo) pelas aulas sobre vácuo, técnica de Czochralski e difração de Laue, ao Cassio pelas aulas sobre polimento e corte de cristais, ao Aldemar pelas aulas sobre refrigeração e a Elizabeth pelas aulas sobre processamento cerâmico, pela sua amizade e pela sua doçura.

Ao corpo de bibliotecárias do IFSC pela ajuda e simpatia na procura e consulta de bibliografia.

Aos membros da oficina de mecânica do IFSC pelas aulas sobre desenho mecânico e operação de equipamento.

Ao corpo de secretárias e secretários do IFSC, em particular a Yvani, ao Carlos (Carlão) e a Wladerez pela sua simpatia e atenção.

Finalmente, a todas as pessoas que não tiveram nada a ver com a pesquisa sem as quais esta teria se tornado monótona, em particular ao Paulo pelas suas informações sobre computação, ao Sérgio, ao Rodrigo e ao Marcello pelas informações sobre linguagem HTML, ao Williams e ao Sandro pelas informações sobre hidráulica, ao Alberto e ao William pelas informações sobre caracterização de substâncias por RMN, e a muitas pessoas fora do Brasil que mantiveram contato comigo via internet.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

RESUMO

ABSTRACT

1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 Importância e aplicações das fibras monocristalinas oxidas	1
1.2 O método LHPG e o atual estado da arte de crescimento de fibras monocristalinas oxidas	3
1.3 Motivação para o Presente Trabalho	6
2 - PRINCIPAIS PROPRIEDADES DOS COMPOSTOS CERÂMICOS E MONOCRISTALINOS DE SrTiO_3, SrRuO_3 e Sr_2RuO_4	9
2.1- Principais Propriedades do SrTiO_3	9
2.2 Principais Propriedades do Sistema SrO-RuO_2	10
2.2.1 O Sistema $\text{SrO} - \text{RuO}_2$ e o Composto SrRuO_3	10
2.2.2 O Sistema $\text{SrO} - \text{RuO}_2$ e o Composto Sr_2RuO_4	11
3 - INTRODUÇÃO TEÓRICA	13
3.1 - Descrição da técnica LHPG e dos equipamentos utilizados	13
3.2 Aspectos teóricos associados à técnica de LHPG e às técnicas de caracterização de fibras	
3.2.1 Crescimento de Fibras não dopadas	16
3.2.2 Crescimento de fibras dopadas	18
3.3 Caracterização elétrica de fibras	20
3.3.1 Medida de constante dielétrica	20
3.3.2 Medida de condutividade	21
4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	22
4.1 Processos e Resultados na Preparação das Fibras de SrTiO_3	22
4.1.1 Crescimento de fibras a partir de nutrientes preparados por corte de pastilhas cerâmicas	22
4.1.1.1 Síntese do composto	22
4.1.1.2 Estudos de distribuição de tamanho de partícula, microestrutura e densidade do material fonte.	
4.1.1.3 Preparação e caracterização das fibras	25

4.1.2 - Crescimento de fibras a partir de nutrientes preparados por extrusão	28
4.1.2.1 Descrição da técnica de extrusão	28
4.1.2.2 Caracterização dos nutrientes	32
4.1.2.3 Crescimento e caracterização de fibras monocristalinas	35
4.1.2.3.1 Medida de constante dielétrica	38
4.1.2.3.2 Medida de condutividade	40
4.2 Preparação das soluções sólidas $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$	43
4.2.1 Síntese das soluções sólidas	43
4.2.2 Preparação de Fibras das soluções sólidas	44
4.2.3 Resultados da Caracterização das Fibras de Soluções Sólidas	44
4.3 - Resultados das tentativas de preparação de fibras monocristalinas do composto SrRuO_3	54
4.3.1 Síntese do composto	54
4.3.2 Principais dificuldades e resultados na preparação das fibras	55
4.4 Crescimento das fibras monocristalinas do Composto Sr_2RuO_4	57
4.4.1 Resultado da caracterização de fibras do novo composto	58
5 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	62
5.1 Resultados da preparação e caracterização de fibras monocristalinas de SrTiO_3	62
5.2 Resultados das tentativas de preparação de fibras monocristalinas de SrRuO_3 pelo método de LHPG	65
5.3 Resultados da preparação e a caracterização da solução sólida $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$	66
6 - SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	68
7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Parâmetros de rede da solução sólida $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$ policristalina [20] 7

Figura 2 - Curvas de resistividade e susceptibilidade magnética em função da temperatura e da composição da solução sólida policristalina $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$ [20] 7

Figura 3 -Desenho esquemático do sistema de fusão a laser desenvolvido no Grupo de Crescimento de Cristais do Instituto de Física de São Carlos-USP 14

Figura 4 - Detalhamento do equipamento da técnica de LHPG (ver texto):
1, laser de CO_2 ; 2,3. espelhos planos; 4, reflexicon; 5, sistema de alimentação;
6, espelho parabólico; 7, sistema de puxamento; 8, fotodetector; 9, prendedores das barras semente e nutriente; 10, semente; 11, zona fundida; 12, nutriente 14

Figura 5 - Diferentes fases associadas ao preparação de fibras monocristalinas por LHPG. L, D, e d são as variáveis geométricas principais do processo de crescimento que correspondem a o comprimento da zona fundida, o diâmetro do nutriente e o diâmetro da fibra. v_s e v_f são a taxa de puxamento de fibra e a taxa de alimentação de materia prima na zona fundida, respectivamente 15

Figura 6 - Dependência da potência de saída do laser de CO_2 na técnica LHPG com o diâmetro da fibra d e a velocidade de puxamento v_f [38] 17

Figura 7 - Difrátogramas dos pós de SrTiO_3 : (a), pó M1; (b), pó M2; (c), pó M2 depois de varias calcinações 24

Figura 8 - Microestrutura do SrTiO_3 sinterizado 26

Figura 9 - Fibra de SrTiO_3 crescida a partir de nutriente cerâmico obtidos de cortes de pastilhas sinterizadas (a barra de escala indica 0.5 mm) 28

Figura 10 - Partes da extrusora de pistão. A, barril; B, garganta; C, tubo terminal (mostrando o diâmetro original, D_0 , o diâmetro final, d, e o ângulo da garganta, θ) 29

Figura 11 - Extrusora de pistão usada no presente trabalho: A=88.4 mm; B= 67 mm; C=50 mm; D=53 mm; E=71 mm; F=1 mm; G=10 mm; H=14.1 mm; I=12.8 mm; J=8 mm 30

Figura 12 - Padrões de fluxo da massa plástica em extrusoras de diferentes ângulos de garganta 30

Figura 13 - Etapas do processo de extrusão: a, carregamento do material no barril e evacuação; b, pressionamento da massa plástica; c, extrusão 31

Figura 14 - Microfotografia mostrando o grau de compactação obtido na extrusão dos nutrientes de SrTiO_3 34

Figura 15 - Microfotografia mostrando a mistura de fases de SrCO_3 e de TiO_2 de um nutriente extrudado	35
Figura 16 - Fibras monocristalinas crescidas de materiais extrudados (sinterizados e não sinterizados; a barra de escala indica 1 mm)	36
Figura 17 - Difratoograma do composto SrTiO_3 puro de uma fibra triturada	37
Figura 18 - Fotografia de Laue do composto SrTiO_3 puro	37
Figura 19 - Fotografia mostrando a qualidade óptica (transparência) de uma fibra de SrTiO_3 pura (a barra de escala indica 1 mm)	38
Figura 20- Medida da constante dielétrica em fibras de SrTiO_3 em função da frequência	39
Figura 21 - Porta-amostra para medida de resistividade: 1, cabeça; 2, contatos mecanicos; 3, parafusos; 4, alavancas; 5; orificios; 6, espaço para fixação da fibra	40
Figura 22 - Sistema utilizado para as medidas de resistividade: 1, PC; 2, Lock-in SR 530 Stanford Research Systems; 3, termopar tipo j; 4, conversor V-I; 5,6, fonte de alimentação; 7, multímetro; 8, criostato; 9, forno; 10, porta-amostra	41
Figura 23 - Curva de resistividade em função da temperatura de uma fibra monocristalina de SrTiO_3	42
Figura 24 - Curvas de resistividade de fibras de titanato de estrôncio puro estequiométrico (isolante) e titanato de estrôncio puro deficiente de oxigênio (semicondutor)	42
Figura 25 - Regiões de estudo de uma fibra crescida a partir de um nutriente de composição nominal $\text{SrTi}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{O}_3$: (a), identificação das regiões, (b) seção transversal polida; (c), seção longitudinal polida	45
Figura 26 - Fotografia de Laue de um plano paralelo ao eixo de crescimento de uma fibra monocristalina crescida a partir de um nutriente não reagido de composição nominal $\text{SrTi}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{O}_3$ - $v_f/v_s = 0.7/0.2$ -previamente polida	51
Figura 27 - Fotografia de Laue da parede de uma fibra monocristalina crescida a partir de um nutriente reagido de composição nominal $\text{SrTi}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{O}_3$ - $v_f/v_s = 0.7/0.4$ - sem polimento previo	52
Figura 28- Curvas de resistividade ao longo da fibra de $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$, $x=0.05, 0.12$ (valor nominal do nutriente)	53
Figura 29 - Semente cerâmica de SrRuO_3, obtida de cortes de uma pastilha sinterizada, e uma fibra crescida desse nutriente	55

Figura 30 - Fotografia de Laue do plano a - b de uma fibra de Sr_2RuO_4	60
Figura 31 - Fotografia de uma fibra monocristalina de Sr_2RuO_4 (a barra de escala indica 1 mm)	60
Figura 32 - Incompatibilidade de geometrias entre o laser de CO_2 focalizado e uma barra fonte de seção transversal quadrada	64

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Processos de síntese do pó de SrTiO_3	23
Tabela II - Processos de sinterização de pastilhas cerâmicas de SrTiO_3	26
Tabela III - Características das fibras crescidas a partir de barras fonte cortadas de pastilha cerâmica.	27
Tabela IVa. Densidade dos nutrientes de SrTiO_3 extrudados e secos no ar	33
Tabela IVb. Densidade dos nutrientes de SrTiO_3 sinterizados a 1200 °C	33
Tabela IVc. Densidade dos nutrientes de SrTiO_3 sinterizados a 1400 °C	33
Tabela IVd. Densidade dos nutrientes de SrTiO_3 sinterizados a 1600 °C	34
Tabela IVe. Densidade dos nutrientes de $\text{SrCO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{PVA}$ secos no ar	34
Tabela Va - Composição nominal do nutriente: $\text{SrTi}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{O}_3$ / Estudo composicional ao longo do diametro por EDS da seção longitudinal de uma fibra polida crescida a partir de nutrientes extrudados de pós de $\text{SrCO}_3:0.88\text{TiO}_2:0.12\text{RuO}_2$ não reagidos	46
Tabela Vb - Composição nominal do nutriente: $\text{SrTi}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{O}_3$ / Estudo composicional por EDS do nutriente e de uma fibra crescida a partir de barras extrudadas de pós de $\text{SrCO}_3:0.88\text{TiO}_2:0.12\text{RuO}_2$ não reagidos	46
Tabela Vc - Composição nominal do nutriente: $\text{SrTi}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_3$ / Estudo composicional por EDS da parede de uma fibra não polida crescida a partir de nutrientes extrudados de pós de $\text{SrCO}_3:0.95\text{TiO}_2:0.05\text{RuO}_2$ não reagidos	47
Tabela Vd - Composição nominal do nutriente: $\text{SrTi}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{O}_3$ / Estudo composicional por EDS da seção transversal de uma fibra ($v_f/v_s=0.7/0.2$) crescida a partir de nutrientes extrudados de pós de $\text{SrCO}_3:0.88\text{TiO}_2:0.12\text{RuO}_2$ não reagidos	47
Tabela Ve - Composição nominal do nutriente: $\text{SrTi}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{O}_3$ / Estudo composicional ao longo do diametro por EDS da seção longitudinal de uma fibra ($v_f/v_s=0.7/0.2$) polida crescida a partir de nutrientes extrudados de pós de $\text{SrCO}_3:0.88\text{TiO}_2:0.12\text{RuO}_2$ não reagidos	47
Tabela Vf - Composição nominal do nutriente: $\text{SrTi}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_3$ / Estudo composicional ao longo do diametro por EDS da seção longitudinal de uma fibra ($v_f/v_s=0.5/0.2$) polida crescida a partir de nutrientes extrudados de pós de $\text{SrCO}_3:0.95\text{TiO}_2:0.05\text{RuO}_2$ não reagidos	48

Tabela Vg - Composição nominal do nutriente: $\text{SrTi}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{O}_3$ / Estudo composicional ao longo do diametro por EDS da seção longitudinal de uma fibra ($v_f/v_s=0.5/0.2$) polida crescida a partir de nutrientes extrudados de pós de $\text{SrCO}_3:0.88\text{TiO}_2:0.12\text{RuO}_2$ não reagidos	48
Tabela Vh - Composição nominal do nutriente: $\text{SrTi}_{0.88}\text{O}_{0.12}$ / estudo composicional por EDAX da seção transversal de uma fibra ($v_f/v_s=0.7/0.2$) crescida a partir de nutrientes extrudados de pós de $0.88 \text{SrTiO}_3:0.12\text{SrRuO}_3$ reagidos	48
Tabela Vi - Composição nominal do nutriente: $\text{SrTi}_{0.88}\text{O}_{0.12}$ / Estudo composicional por EDAX da seção transversal de uma fibra ($v_f/v_s=0.7/0.4$) crescida a partir de nutrientes extrudados de pós de $\text{SrCO}_3:0.88\text{TiO}_2:0.12 \text{RuO}_2$ reagidos	49
Tabela Vj - Composição nominal do nutriente: $\text{SrTi}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{O}_3$ / Estudo composicional por EDS ao longo do diametro da seção longitudinal de uma fibra ($v_f/v_s=0.7/0.4$) polida e crescida a partir de nutrientes extrudados de pós de $\text{SrCO}_3:0.88\text{TiO}_2:0.12 \text{RuO}_2$ reagidos	49
Tabela Vk - Composição nominal do nutriente: $\text{SrTi}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{O}_3$ / Estudo composicional por EDS ao longo do diametro da seção longitudinal de uma fibra ($v_f/v_s=0.7/0.4$) polida e crescida a partir de nutrientes extrudados de pós de $0.88\text{SrTiO}_3:0.12\text{SrRuO}_3$ reagidos	49
Tabela Vl - Composição nominal do nutriente: $\text{SrTi}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{O}_3$ / Estudo composicional por EDS ao longo do diametro da seção longitudinal de uma fibra ($v_f/v_s=0.7/0.2$) polida e crescida a partir de nutrientes extrudados de pós de $\text{SrCO}_3:0.88\text{TiO}_2:0.12 \text{RuO}_2$ reagidos	50
Tabela Vm - Composição nominal do nutriente: $\text{SrTi}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{O}_3$ / Estudo composicional por EDS ao longo do diametro da seção longitudinal de uma fibra ($v_f/v_s=0.7/0.2$) polida e crescida a partir de nutrientes extrudados de pós de $0.88\text{SrTiO}_3:0.12\text{SrRuO}_3$ reagidos	50
Tabela Vla. Análise de composição por EDAX da fibra puxada a partir de nutrientes de SrRuO_3 obtidos de corte de pastilhas cerâmicas sinterizadas.	56
Tabela Vlb. Análise de composição por EDAX dos residuos (pó) da tentativa de crescimento de SrRuO_3 nominal.	56
Tabela Vlc. Análise de composição de fibra crescida a partir de nutrientes extrudados de pó de $\text{SrCO}_3+2\text{RuO}_2$ reagido	56
Tabela Vila - Análise de composição de uma fibra obtida em primeiros testes a partir de nutrientes de SrRuO_3 extrudados / Fibra I	58
Tabela Vilb - Análise de composição de uma fibra obtida em primeiros testes a partir de nutrientes de SrRuO_3 extrudados / Fibra II	58
Tabela Vilc - Análise de composição de uma fibra obtida em segundos testes a partir de nutrientes de SrRuO_3 extrudados	59

Tabela VIId - Análise de composição de uma fibra obtida em ultimos testes a partir de nutrientes de SrRuO_3 extrudados/ Estudo da superficie e de um plano clivado 59

Tabela VIle - Análise de composição de uma fibra obtida em ultimos testes a partir de nutrientes de SrRuO_3 extrudados/ Estudo de outras fases e particulas 59

RESUMO

Neste trabalho desenvolvemos processos de crescimento e caracterização de fibras monocristalinas de SrTiO_3 e Sr_2RuO_4 puros e como soluções sólidas através da técnica LHPG (laser heated pedestal growth). Esses processos são descritos desde as sínteses dos compostos, preparação dos nutrientes e sementes necessários para a aplicação da técnica. Alguns resultados inéditos foram obtidos relativos à influência de cada um desses procedimentos e das alterações de parâmetros próprios da técnica na qualidade e características das fibras monocristalinas obtidas através dos resultados da caracterização estrutural, composicional e elétrica das fibras desses compostos. Diversas fibras monocristalinas de SrTiO_3 puro foram obtidas diretamente a partir de nutrientes dos reagentes SrCO_3 e TiO_2 enquanto que, fibras monocristalinas de Sr_2RuO_4 , (um novo composto de grande interesse tecnológico), foram obtidas de nutrientes de SrRuO_3 . A importância desses dois últimos resultados, inéditos até então, será discutida em detalhes neste trabalho. Deficiência de rutênio de até 75% do valor nominal dos nutrientes, além de gradientes de composição indesejados, foram encontrados no volume das fibras monocristalinas de algumas composições da solução sólida. Neste último caso a qualidade das fibras parece depender fortemente da taxa de puxamento do nutriente e da semente, respectivamente, bem como do processo utilizado na preparação da matéria prima.

ABSTRACT

In this work we developed characterization and crystal growth processes of Sr_2RuO_4 , pure SrTiO_3 and some compounds of the solid solution $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ through the LHPG (laser heated pedestal growth) technique. These processes are described from the synthesis of compounds and the preparation of seeds and nutrients necessary for the application of the technique. Some new results related to change of parameters of the technique and the influence of each preparation procedure on the quality and characteristics of the fibers were obtained through the results of the structural, compositional and electrical characterization of single crystal fibers of these compounds. Several SrTiO_3 single crystal fibers were directly obtained from nutrients of the reagents SrCO_3 and TiO_2 while Sr_2RuO_4 (a new compound of considerable technological interest) single crystal fibers were obtained from SrRuO_3 nutrients. The importance of these last two results, that are unknown up to now, will be discussed in detail in this work. Ruthenium deficiency up to 75% of the nominal value of the nutrients, besides undesired composition gradients, were found in the bulk of solid solution single crystal fibers of some compositions. In this last case, apparently the qualities of the single crystal fibers have a strong dependence on the feeding and pulling rates of nutrient and seed, respectively, as well as of the processes used for start materials preparation

1 - INTRODUÇÃO

1.1 Importância e aplicações das fibras monocristalinas óxidas

As pesquisas direcionadas na preparação de fibras monocristalinas de diversos compostos óxidos e de suas soluções sólidas são importantes para o desenvolvimento de dispositivos especiais e para avaliar as propriedades de monocristais volumétricos em aplicações tecnológicas. Essas pesquisas se justificam devido às potencialidades dessa nova tecnologia de preparação de monocristais na substituição dos dispositivos e sensores óticos, acústicos e eletrônicos (atualmente planares), construídos sobre substratos monocristalinos onde circuitos integrados são depositados ou guias de ondas são confeccionadas através dos processos convencionais de difusão.

Desde o trabalho pioneiro de Burrus e Stone [1] sobre a preparação da primeira fibra monocristalina de Nd:YAG por uma técnica de fusão a laser para aplicações como diodo laser, as fibras monocristalinas de diversos materiais vem possibilitando uma nova geometria para esses componentes e essa substituição se torna conveniente devido à rapidez dos processos de preparação (as fibras são preparadas em processos 60 vezes mais rápidos que os convencionais dos monocristais), o seu baixo peso e custo, a sua forma geométrica (tomando-as flexíveis para pequenos diâmetros) conveniente para a utilização em guias de onda, geração de segundo harmônicos, produção de componentes ativos de microlasers de estado sólido, dispositivos eletro- e acústico-óticos, fibras supercondutoras de altas temperaturas críticas, etc. Além das vantagens descritas, as fibras monocristalinas

podem ser transformadas, a exemplo das fibras de sílica, em *fibras óticas monocristalinas* compridas (até 15 centímetros) através de processos de difusão com a conseqüente formação das regiões de "clad" e "core" [2] e possuem um acoplamento compatível com as fibras óticas convencionais, que são normalmente utilizadas como veículos de transporte de sinais óticos e ou acústicos.

Neste contexto, pesquisadores de todo o mundo acreditam que as fibras monocristalinas possuem enorme potencialidades de aplicações, principalmente, nas seguintes áreas:

a) Telecomunicações

A implantação de sistemas de comunicação através de fibras óticas convencionais é crescente em todo o mundo, o que provoca um aumento da demanda de dispositivos ativos de processamento de sinais de alta eficiência, chaveamentos óticos múltiplos e rápidos, geradores de harmônicos, etc. As fibras monocristalinas, em futuro próximo, devido as suas propriedades já descritas, bem como a sua facilidade de acoplamento com as fibras óticas convencionais, são fortes candidatas para essas aplicações.

b) Sensores

Os sensores integrados estão se tornando praticamente obrigatórios nos processos industriais. Os sensores desenvolvidos com fibras monocristalinas são compactos, leves e potencialmente baratos, o que preenche praticamente todos os requisitos nessa tecnologia. Desde que diversas fibras monocristalinas possuam a propriedade de guiar com baixas perdas tanto as ondas óticas quanto as acústicas, dispositivos de imagens, por exemplo, especialmente para aplicações médicas, podem ser desenvolvidos.

c) Microlasers de estado sólido, holografias e outras aplicações

As fibras monocristalinas podem ser aplicadas nos mais diversos ramos da tecnologia. Diversos dispositivos estão atualmente em desenvolvimento nas mais diversas áreas. Microlasers sintonizáveis de estado sólido, gravações holográficas em fibras de LiNbO_3 dopadas com Fe^{+3} para aplicações em memórias óticas, estão, juntamente com outros dispositivos, em desenvolvimento tomando praticamente impossível avaliar a priori todas as suas potencialidades.

1.2 O método LHPG e o atual estado da arte de crescimento de fibras monocristalinas óxidas

O método LHPG, bastante usado hoje para o puxamento de fibras monocristalinas, oferece um meio rápido e barato de obtenção de materiais cristalinos de alta qualidade. A teoria associada a essa técnica e os equipamentos por nós utilizados neste trabalho serão descritos, em detalhes, nos capítulos III e IV. Varias configurações do equipamento de preparação, entretanto, tem sido utilizados nesta técnica e reportados pela literatura especializada. Tissue et al. [3], por exemplo, descrevem um sistema de crescimento onde a potencia do laser usado é ajustada com grades metálicas (750 linhas/poleg.) e/ou com um polarizador/atenuador variável de ZnSe. Os mesmos autores reportam taxas de puxamento entre 0.5 e 2.0 mm/min para a produção de fibras monocristalinas de diversos óxidos com diâmetros entre 300-700 μm . É mencionado, ainda, que essas fibras foram usadas como nutriente para redução adicional do diâmetro ou para obter melhor qualidade óptica.

Recentemente, a otimização do processo de aquecimento a laser tem permitido uma ampla utilização nos processos de crescimento denominado de por zona flutuante devido ao desenvolvimento de um sistema óptico que produz um feixe na forma de anel simétrico com o eixo mais uniforme. Na literatura especializada o método de fusão a laser recebe diversas denominações como LHPG, LHFZ, LHMPG ou LFZ, e tem-se mostrado poderoso no crescimento de alguns materiais refratários de altas temperaturas de fusão.

O comprimento de onda dos lasers de CO_2 é de 10.6 μm , que corresponde a uma energia que é absorvida com muita eficiência pelos materiais óxidos. O método foi aproveitado recentemente para monitorar radiométricamente com um sistema de formação de imagem térmica a localização e a forma das interfaces no LiNbO_3 durante o processo de fusão [4].

Entre os materiais de potencial aplicação tecnológica que há muito tempo foram crescidos e estudados pelo método LHPG estão, por exemplo, o YVO_4 , o BaTiO_3 , o LaB_6 e o SBN (niobato de estrôncio e bário). O YVO_4 é atrativo para usar como material hospedeiro para laser e em dispositivos polarizadores ou fosforescentes [5], o LaB_6 é o material com o qual se fabrica filamentos para

microscopia eletrônica [6], no entanto que o BaTiO_3 e o SBN possuem grandes coeficientes eletro-óticos e com dopagem adequada tornam-se fotorrefrativos ou condutores [7]. Materiais recentemente estudados incluem o $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}^{3+}$ para futuras aplicações em laser de diodo [8] e o $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ para desenvolvimento de lasers auto-duplicantes (self-doubling lasers) [9]. Outras aplicações que envolvem ciclos de serviço com a temperatura e a tensão em temperaturas maiores do que 1350°C e em condições oxidantes estão emergindo em materiais estruturais. O uso de fibras monocristalinas de óxidos como elementos de reforço à rigidez em compósitos de matriz cerâmica, intermetálica e metálica de alta temperatura, representa uma das poucas aproximações à fabricação de partes que podem satisfazer tais requisitos difíceis. Reforços com fibras monocristalinas de óxidos são interessantes porque os efeitos de oxidação são mínimos, e também porque muitos óxidos combinam os altos pontos de fusão e as baixas densidades que são aspectos cruciais para aplicações aeroespaciais em altas temperaturas [10]. Fibras monocristalinas de óxidos são particularmente adequadas para compósitos de alta temperatura porque elas carecem de contornos de grão que são geralmente fontes de enfraquecimento, e elas podem ser orientadas em direções cristalográficas particulares para acentuar propriedades específicas. Até hoje, o interesse tem sido centrado em safira monocristalina como reforço de compósitos de matriz cerâmica porque ela exhibe propriedades potencialmente úteis e é relativamente fácil de crescer a taxas altas [11], ainda que também apresente duas deficiências como reforço: uma delas relacionada ao deslizamento do sistema basal com tensões aplicadas fora do eixo em temperaturas tão baixas como 1000°C , e a outra relacionada com a perda gradual de resistência com a temperatura. Uma alternativa de materiais mais adequados para os propósitos mencionados é a dos materiais YAG e spinel [12]. Fibras spinel foram produzidas recentemente usando o método LHFZ. Os nutrientes foram preparados por procedimentos de extrusão e isoprensagem. O crescimento destas fibras, entretanto, foi dificultado devido à forte tendência de facetamento.

As propriedades ópticas dos óxidos fundidos são, atualmente, muito pouco conhecidas. Essas informações são, geralmente, difíceis de obter devido a que muitos óxidos fundem em temperaturas elevadas onde existem dificuldades experimentais em conter e configurar o composto fundido de tal forma que as medidas ópticas possam ser feitas. Atualmente existe um interesse crescente nas

propriedades dos fundidos óxidos devido à emergência de cristais óxidos como componentes em sistemas de processamento de sinais ópticas. Estes cristais são frequentemente produzidos por crescimento a partir de sua fase líquida. Recentemente foram pesquisados os valores de emitância de óxidos fundidos usando medidas associados com o crescimento de fibras cristalinas pelo método LHPG [13]. Como resultado deste trabalho foi reportado que a emitância de materiais óxidos quentes pode ser significativamente reduzida quando os materiais são pequenos; tais materiais podem parecer usualmente mais frios do que eles realmente são, ainda que a radiação de fundo transmitida através da amostra também deve ser considerada.

O desenvolvimento de fibras contínuas é requerido para alto desempenho em compósitos de alta temperatura. A safira monocristalina é susceptível ao lento crescimento de trincas e à perda de resistência em altas temperaturas. As alternativas para fibras monocristalinas orientadas no eixo c estão previstas. As propriedades das fibras eutéticas direcionalmente solidificadas (Al_2O_3 - ZrO_2 e Al_2O_3 - Y_2O_3) tem sido examinadas na procura de materiais candidatos para compósitos de matriz metálica e intermetálica. As fibras eutéticas solidificadas direcionalmente são menos susceptíveis ao crescimento de trincas como se infere da ausência de dependência da taxa de deformação com a resistência tensiva medida. As fibras eutéticas retêm uma grande porcentagem da sua tensão tensiva à temperatura ambiente quando são testadas em $T \geq 1100^\circ\text{C}$. Valores de retenção tão altos como 80% tem sido reportados para blocos de Al_2O_3 - ZrO_2 eutéticos. Propriedades superiores em fibras deste sistema eutético tem sido reportadas por Farmer e Sayir[14].

Fibras supercondutoras de pequena seção transversal podem servir como modelo para o estudo de sistemas de fio HTS (High Temperature Superconductors). Também, a geometria das fibras simplifica os cálculos das suas propriedades quando são tratadas como cilindros infinitos. As melhores fibras HTS, superiores em qualidade ao material em bloco, datadas até novembro de 1994 eram as de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (BSSCO) irradiadas com nêutrons, as quais foram produzidas pelo método LHPG para realizar nelas medidas magnéticas em função da temperatura [15]. No entanto, recentemente foram reportadas melhores condições de crescimento do mesmo material usando um laser Nd:YAG de frequência $1.06 \mu\text{m}$ [16].

Em conclusão, a técnica LHPG pode produzir monocristais orientados de alta perfeição já que não usa cadinho, tem alto gradiente térmico na interface de cristalização e pode excluir certos tipos de defeitos lineares. É também um método adequado para o crescimento de fibras de diâmetro pequeno mesmo que fundam incongruentemente.

1.3 Motivação para o Presente Trabalho

O SrTiO_3 é um composto de estrutura perovskita que possui propriedades dielétricas e diamagnéticas importantes e sua importância atual está relacionada com suas aplicações em substratos no crescimento epitaxial de filmes finos supercondutores de alta temperatura. Nassau e Miller [17] publicaram recentemente um trabalho detalhado sobre as diversas propriedades do SrTiO_3 . Por outro lado, o SrRuO_3 possui propriedades metálicas e ferromagnéticas importantes, temperatura de ordenação magnética $T_c=160$ K e estrutura perovskita distorcida ortorrômbicamente [18]. Ambos os compostos, SrTiO_3 e o SrRuO_3 , são acoplados em heteroestruturas muito eficientes [19]. Estes dois compostos foram estudados recentemente na forma de solução sólida cerâmica ($\text{SrRu}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$) para determinar as suas propriedades elétricas, magnéticas e cristalográficas [20]. Tais soluções sólidas foram obtidas nas composições $x=0.05, 0.10, 0.15, 0.33, 0.40, 0.50$ e 0.80 ; e as soluções sólidas de composição $x=0.50$ e $x=0.80$ mostraram comportamento metálico na temperatura ambiente. As restantes das composições, no entanto, mostraram comportamento semicondutor na mesma temperatura. Estudos de difração de raios X, cujos resultados são parcialmente mostrados na figura 1, descartaram existência de superestruturas e evidenciaram uma transição estrutural de cúbica para tetragonal em composições superiores a $x=0.40$. Os resultados das medidas elétricas e magnéticas são mostrados na figura 2, onde os principais aspectos do comportamento de cada parâmetro, resistividade e susceptibilidade AC, foram obtidos em função da temperatura. Esse trabalho preliminar em compostos cerâmicos permitiu concluir que o SrTiO_3 e o SrRuO_3 formam uma série contínua de soluções sólidas policristalinas com a fórmula geral $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$, que existem transições de fase estruturais tais como uma transição estrutural ortorrômbico-cúbica do tipo transição

de Mott na composição $\text{SrTi}_{0.60}\text{Ru}_{0.40}\text{O}_3$, e uma transição ferromagnética quando $x=0.33, 0.50, 0.80$ e 1.0 .

Figura 1 - Parâmetros de rede da solução sólida $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$ policristalina [20].

Figura 2 - Curvas de resistividade e susceptibilidade magnética em função da temperatura e da composição da solução sólida policristalina $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$ [20].

Estes resultados em compostos policristalinos cerâmicos e as potencialidades de suas aplicações devido às suas propriedades específicas motivaram a iniciação deste trabalho de pesquisa sobre as possibilidades de preparação pela técnica LHPG das soluções sólidas $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ no formato de fibra monocristalina, bem como do composto Sr_2RuO_4 , tendo como objetivos a preparação de ditas fibras a partir de matéria prima policristalina e a avaliação das suas propriedades. Tais objetivos foram alcançados totalmente nos compostos SrTiO_3 e Sr_2RuO_4 , e em algumas composições das soluções sólidas ($x=0.5, 0.12$ na matéria prima).

2 - PRINCIPAIS PROPRIEDADES DOS COMPOSTOS CERÂMICOS E MONOCRISTALINOS DE SrTiO_3 , SrRuO_3 E Sr_2RuO_4

2.1- Principais Propriedades do SrTiO_3

O SrTiO_3 , entre outros compostos tais como o LaAlO_3 , tem sido usado como substância modelo para a investigação de transições de fase estruturais em óxidos perovskitas uma vez que, a baixa temperatura ($T_a=105\text{K}$) sofre uma transição de fase estrutural antiferrodistorsiva de segunda ordem. Esta transição caracteriza-se por uma rotação continua dos octaedros BO_6 ao redor das três possíveis direções $[100]$ da cela cúbica. Como resultado, a simetria do grupo espacial muda de $\text{Pm}3\text{m}$ para $\text{I}4/\text{mcm}$ [21].

O SrTiO_3 é uma perovskita de modos ópticos moles (soft modes) na fronteira e no centro da zona de Brillouin. O modo mole no contorno da zona de Brillouin fornece a transição de fase estrutural descrita acima. Mas a transição de fase ferroelétrica conectada com o modo mole no centro da zona, presumivelmente perto dos 40 K, não acontece devido às flutuações mecano-quânticas, e a fase paraelétrica permanece estável rumo as baixas temperaturas. Recentemente os dados de EPR foram interpretados de tal forma que, possivelmente, existe um começo de uma fase nova do SrTiO_3 semelhante a um estado quântico paraelétrico coerente abaixo dos 37 K [22].

Pesquisas sistemáticas sobre as propriedades do SrTiO_3 têm sido conduzidas nas últimas décadas pelo interesse tanto nas suas potenciais aplicações tecnológicas como nas suas propriedades fundamentais. Esse composto, na forma monocristalina e cerâmica, tem sido aplicado com sucesso como fotoeletrodo prático, como sensor de oxigênio em alta temperatura, como condutor de prótons e em capacitores de camadas circundantes devido à sua grande constante dielétrica. Além disso, ele tem sido proposto como capacitor dielétrico para novas memórias de aceso aleatório de alta densidade [23].

A possibilidade de obter junções de tunelamento supercondutor-isolante-supercondutor (SIS) pela formação de um contacto mecânico entre monocristais ou entre um cristal e um filme epitaxial tem sido demonstrada. O SrTiO_3 , na forma de substrato, vem sendo usado para este propósito [24].

O monocristal puro de SrTiO_3 possui alto índice de refração e dispersão ótica similar à do diamante [25]; ele foi o primeiro óxido ternário onde se encontrou comportamento supercondutor ainda que em temperatura muito baixa (menos do que 1 K) [26]; além do seu comportamento isolante na temperatura ambiente, ele manifesta ferroeletricidade, termocromismo, fotocromismo e eletrocromismo quando dopado com metais de transição [27-29]. Quando é excitado por radiação acima do seu gap de banda (3.2 eV), uma ampla banda de luminescência aparece na região visível cuja energia é inferior à do correspondente gap de banda [30]. O bom ajuste entre seu parâmetro de rede com os parâmetros de rede dos óxidos supercondutores faz com que seja o material preferido como substrato no crescimento epitaxial de filmes supercondutores finos [19]. Ele, também, tem-se mostrado como matriz apropriada para novos materiais que manifestam ação laser no formato de fibra monocristalina [3].

2.2 Principais Propriedades do Sistema SrO-RuO_2

2.2.1 O Sistema SrO - RuO_2 e o Composto SrRuO_3

O SrRuO_3 é um composto perovskita de estrutura cristalina ortorrômbica ($a=5.56$ Å, $b=5.53$ Å, $c=7.84$ Å) que possui uma cela subunitária

pseudocúbica, de acordo com estudos mais recentes, de parâmetro de rede pseudocúbica de 3.93 Å [31].

Os rutenatos de estrôncio são de considerável interesse na tecnologia e ciência dos materiais devido às suas peculiares propriedades catalíticas, magnéticas e elétricas. O SrRuO_3 é bom condutor de eletricidade e, por isso, ele tem sido usado como pasta condutora de alta temperatura.

Incidentalmente o SrRuO_3 é o único óxido ferromagnético conhecido que contém apenas um metal de transição da segunda fila da tabela periódica. Além do SrRuO_3 , as outras fases ternárias reportadas no sistema SrO-RuO_2 são Sr_2RuO_4 , $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ e $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$.

Rao et al. [32] tem reportado que a resistividade elétrica é uma ordem maior no Sr_2RuO_4 do que no SrRuO_3 acima dos 100 K.

Infelizmente não existe nenhuma informação sobre as propriedades termodinâmicas de quaisquer dos rutenatos de estrôncio na literatura. Contudo, dados da energia livre de Gibbs sobre tais rutenatos poderiam ser de interesse na tecnologia nuclear, já que o Sr e o Ru estão entre os produtos predominantes da fissão em combustíveis de reatores rápidos. Também, quanto maior é a estabilidade termodinâmica de tais rutenatos ternários, maior é a probabilidade de retenção do radiologicamente perigoso, como também volátil, RuO_4 durante acidentes em reatores. Recentemente foi realizado um estudo potenciométrico das fases ternárias no sistema SrO-RuO_2 para possíveis aplicações em células (baterias) galvânicas [33].

Os óxidos de metais de transição, tais como o SrRuO_3 , tem uma ampla faixa de propriedades físicas. Especificamente o SrRuO_3 (SRO), que tem alta estabilidade térmica e química, já foi estudado para uso como eletrodo [34]. Diferentemente da maioria dos óxidos supercondutores, o SRO é estável não só em atmosferas oxidantes mas também em atmosferas de gases inertes até temperaturas bastantes elevadas [34].

2.2.2 O Sistema SrO - RuO_2 e o Composto Sr_2RuO_4

O composto Sr_2RuO_4 é um condutor paramagnético com a estrutura do K_2NiF_4 (estrutura dos supercondutores de alta temperatura).que permite que ele cresça em camadas. O Sr_2RuO_4 apresenta comportamento

metálico na direção paralela às camadas mas é semicondutor em sua direção perpendicular. Os monocristais de Sr_2RuO_4 , apesar de sua estrutura tetragonal, $a=b=3.87 \text{ \AA}$, $c=12.74 \text{ \AA}$, têm sido utilizados como substratos na preparação epitaxial de filmes finos de YBCO [35].

Recentemente, Maeno et al. [36] descobriram a supercondutividade do Sr_2RuO_4 a temperaturas menores que 0.93 K. Ainda que a T_c do Sr_2RuO_4 seja extremamente baixa quando é comparada com cupratos de alta T_c , a similaridade estrutural entre eles pode levar a importantes comparações de seus comportamentos. Além da supercondutividade abaixo dos 0.93 K, o Sr_2RuO_4 apresenta susceptibilidade paramagnética e calor específico eletrônico elevados, indicativos de uma correlação forte entre portadores de carga. O estudo do Sr_2RuO_4 pode ainda fornecer importantes informações ao problema da correlação eletrônica em óxidos de metais de transição. O coeficiente de Hall (R_H) varia drasticamente com a temperatura e apresenta inversão de sinal em torno dos 20 K, acima dos quais $R_H \leq 2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3\text{C}^{-1}$. Em temperaturas inferiores ($\sim 1.5 \text{ K}$), o R_H torna-se negativo e aumenta em magnitude. O valor de R_H na temperatura mais baixa ($-1.37 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3\text{C}^{-1}$) corresponde a 4.3 elétrons por íon de Ru, se $R_H = -1/ne$ é usada [37].

3 - INTRODUÇÃO TEÓRICA

3.1 - Descrição da técnica LHPG e dos equipamentos utilizados

Basicamente, a técnica LHPG consiste em incidir sobre um nutriente (matéria-prima ou barra fonte) um feixe de laser de CO₂ (contínuo, com potência entre 0 e 100 W) altamente focalizado, com a finalidade de realizar uma fusão controlada do material. O crescimento processa-se pela translação ascendente e simultânea da semente e do nutriente, com velocidades que podem ser diferentes ou não, e com a zona de fusão posicionada entre eles. Assim, como na técnica de Czochralski, esta técnica também permite a preparação de monocristais orientados, desde que se inicie o processo com uma "semente" previamente orientada. Na figura 3, que mostra esquematicamente a técnica, nota-se que o laser, ao penetrar na câmara de crescimento, incide sobre um sistema de focalização óptica cuja função é originar um feixe altamente concentrado sobre o nutriente. O sistema para preparação de fibras monocristalinas consiste, portanto, na focalização do feixe do laser de CO₂ em um ponto sobre o material a ser fundido. Para isto, é necessário expandir, previamente, o feixe do laser, a fim de se obter uma incidência uniforme sobre o foco para evitar gradientes de temperatura indesejados na fase fundida. O sistema de focalização é composto de um "reflaxicon" (dois cones de cobre acoplados e espelhados com alumínio e cromo), cuja função é transformar o feixe do laser em uma casca cilíndrica que, finalmente, incidirá sobre um espelho esférico. Utilizou-se um reflaxicon de cobre, onde fora depositado cromo e alumínio a fim de se aumentar a refletividade deste componente óptico.

Figura 3 -Desenho esquemático do sistema de fusão a laser desenvolvido no Grupo de Crescimento de Cristais do Instituto de Física de São Carlos-USP.

Figura 4 - Detalhamento do equipamento da técnica de LHPG (ver texto): 1, laser de CO₂; 2,3. espelhos planos; 4, reflexicon; 5, sistema de alimentação; 6, espelho parabólico; 7, sistema de puxamento; 8, fotodetector; 9, prendedores das barras semente e nutriente; 10, semente; 11, zona fundida; 12, nutriente.

O espelho esférico, de vidro BK7, com deposição também de cromo e alumínio, permite a focalização em um ponto do laser que chega a ele no formato de casca cilíndrica.

A figura 4, mostra os detalhes de um dos equipamentos utilizados nos processos de preparação das fibras monocristalinas. As translações do nutriente e da fibra foram efetuadas através de motores acoplados à câmara de crescimento de modo a proporcionar a maior estabilidade possível, evitando vibrações que poderiam desalinhar ou afetar a estabilidade da fibra em crescimento.

Como o foco permanece em uma posição fixa durante todo o processo, faz-se necessário a utilização de um motor para fazer com que o nutriente caminhe através do foco a uma velocidade constante a fim de manter o volume da fase líquida constante. Outro motor é utilizado para elevar o dedo frio (semente) fazendo o mesmo papel que um dedo frio desempenha no método Czochralski.

O equipamento LHPG possui os elementos óticos e mecânicos particulares conforme é mostrado na figura 4. Esse equipamento de incidência vertical do laser foi usado para o crescimento das fibras de SrTiO_3 e das soluções sólidas de $\text{Sr}(\text{Ti,Ru})\text{O}_3$. Na preparação das fibras do composto Sr_2RuO_4 foi utilizado um sistema semelhante mas cuja incidência do laser é horizontal otimizado com novos recursos de monitorização para o controle de diâmetro. As diferentes fases associadas aos processos de preparação de fibras monocristalinas, a partir de nutrientes cerâmicos ou pós extrudados, são mostradas esquematicamente na figura 5.

Figura 5 - Diferentes fases associadas à preparação de fibras monocristalinas por LHPG. L , D , e d são as variáveis geométricas principais do processo de crescimento que correspondem a o comprimento da zona fundida, o diâmetro do nutriente e o diâmetro da fibra. v_s e v_f são a taxa de puxamento de fibra e a taxa de alimentação de materia prima na zona fundida, respectivamente.

3.2 Aspectos teóricos associados à técnica de LHPG e às técnicas de caracterização de fibras

3.2.1 Crescimento de Fibras não dopadas

Pelo menos duas considerações básicas devem ser feitas para descrever o processo de crescimento de monocristal através de fusão com laser. A primeira delas é a conservação da massa no processo e a segunda é a conservação da energia.

Em condições ideais, toda a massa do nutriente é transformada, no tempo t , na fibra monocristalina. Se as densidades do nutriente e da fibra são consideradas iguais, segue que (ver figura 5) :

$$\frac{D^2}{4} v_s t = \frac{d^2}{4} v_f t \quad (1)$$

ou,

$$d = D \left(\frac{v_s}{v_f} \right)^{1/2} \quad (2)$$

Por outro lado, a potência do laser deve ser utilizada em, pelo menos, processos tais como fluxo de energia da zona fundida para o nutriente, fluxo de energia da zona fundida para a fibra, radiação térmica desde a superfície da zona fundida para o ambiente, calor de fusão da zona móvel e calor de fusão da zona fixa, de tal forma que uma equação de fluxo térmico pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \eta Q = & \frac{\pi D^2}{4} \left(k \frac{\partial T}{\partial L} \right) + \frac{\pi d^2}{4} \left(k \frac{\partial T}{\partial L} \right) + \frac{\pi L}{2} (D + d) (h_r + h_o) (T_{sup} - T_{amb}) + \\ & + \frac{\pi}{4} H_f (D^2 v_s - d^2 v_f) + \frac{\pi D^2}{4} \rho v_s C_p (T_{sup} - T_{amb}) \end{aligned} \quad (3)$$

onde η é o coeficiente de aquecimento do laser, Q é a potência de saída do laser de CO_2 , k , H_f , ρ , C_p são o coeficiente condutivo, o calor latente, a densidade e o calor

específico do material, respectivamente, T_{sup} é a temperatura na superfície da zona fundida, T_{amb} é a temperatura ambiente, h_r e h_o são os coeficientes de transferência de calor radiativa e convectiva. Com a aproximação válida $L=constante*(D+d)$ esta equação pode ser re-escrita na forma:

$$Q(D, d, v_s, v_f) = C_1 D^2 + C_2 d^2 + C_3 (D + d)^2 + C_4 (D^2 v_s - d^2 v_f) + C_5 D^2 v_s \quad (4)$$

onde C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , e C_5 são parâmetros constantes durante o processo de crescimento. A mesma equação (4) pode ser re-escrita na forma:

$$Q\left(\frac{d}{D}, \frac{v_f}{v_s}\right) = A_1 \left[A_2 \left(1 + \frac{d^2}{D^2}\right) + A_3 \left(1 + \frac{d}{D}\right)^2 + A_4 \left(1 - \frac{d^2}{D^2} \frac{v_f}{v_s}\right) + A_5 \right] \quad (5)$$

onde A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , e A_5 são novos parâmetros constantes durante o processo. Desta forma, a potencia de saída do laser pode ser expressado como função de duas variáveis (d e v_f , por exemplo) quando as outras duas (D e v_s) são fixadas em valores determinados. Uma função deste tipo é, normalmente, representada, tridimensionalmente, na figura 6.

Figura 6 - Dependência da potência de saída do laser de CO_2 na técnica LHPG com o diâmetro da fibra d e a velocidade de puxamento v_f [38].

A última equação pode ser transformada em equação de diferenças finitas dos parâmetros mais importantes da seguinte forma:

$$\frac{\Delta d}{d} = M_1 \frac{\Delta Q}{Q} + M_2 \frac{\Delta D}{D} + M_3 \frac{\Delta v_s}{v_s} + M_4 \frac{\Delta v_f}{v_f} \quad (6)$$

onde M_1 , M_2 , M_3 , e M_4 , são os chamados fatores amplificantes das flutuações. Com esta última equação podem ser construídas curvas bidimensionais de interesse prático, conforme é descrito na literatura [38].

3.2.2 Crescimento de fibras dopadas

Outro aspecto da técnica importante a considerar é a incorporação de dopantes durante o crescimento da fibra monocristalina. Nessa análise, as seguintes suposições, definições e aproximações devem ser feitas:

- A concentração de íons dopantes é C_i onde $i=s, f, m$ (nutriente, fibra e a fase fundida, respectivamente);

- Há suficiente mistura por difusão e convecção predominante, de tal forma que o material fundido permanece homogêneo e o coeficiente de segregação $C_f/C_m=k$ constante;

- O dopante é fornecido ao material fundido apenas pelo nutriente e a perda de dopante é o resultado da evaporação desde a superfície da fase fundida e pela incorporação na fibra em crescimento;

- A evaporação caracteriza-se por uma constante temporal τ equivalente ao tempo que leva a C_m decrescer em um fator e^{-1} (1/2.7812) quando a fibra e a barra fonte são mantidas estacionárias;

- A equação de conservação de massa pode ser escrita na seguinte forma:

$$V dC_m = \pi R^2 (C_s dz_0 - C_m dz) - VC_m dt / \tau \quad (7)$$

ou,

$$dC_m / dt = \alpha C_s - \beta C_m \quad (8)$$

onde dz é o comprimento de fibra que cresce no intervalo de tempo dt , dz_0 é o comprimento de barra nutriente consumida e V é o volume do fundido, que pode se aproximar ao volume de um cone seccionado de altura h e bases de diâmetros $2R$ e $2r$ (barra semente e fibra, respectivamente), $\alpha = \pi r^2 v / V$, $\beta = \alpha k + 1/\tau$ e $v = dz/dt$.

A concentração de dopante no nutriente (que idealmente, deveria ser constante) é afetada desde o início do crescimento quando alguns minutos são dedicados à otimização da potência do laser e ao necessário alinhamento do nutriente, a semente e o feixe laser focalizado. Durante esse intervalo de tempo há perdas do dopante, quando volátil, por evaporação. Desse modo, levando em conta esse fator, a concentração pode ser escrita em função da distância z ao longo do nutriente da seguinte forma:

$$C_s(z) = C_{s0} + (C_{s1} - C_{s0})e^{-z/L} \quad (9)$$

ou,

$$C_s(t) = C_{s0} + (C_{s1} - C_{s0})e^{-\gamma t} \quad (10)$$

onde L é um comprimento característico usualmente não susceptível de ser medido, e $\gamma = v\tau^2/LR^2$.

Assim, substituindo a equação (10) na equação (7) e resolvendo a equação diferencial resultante, chega-se a uma expressão para a concentração de dopantes na fase fundida, em função do tempo, da seguinte forma:

$$C_m(t) = C_{s1}e^{-\beta t} + \frac{\alpha C_{s0}(1 - e^{-\beta t})}{\beta} + \frac{\alpha(C_{s1} - C_{s0})(e^{-\gamma t} - e^{-\beta t})}{\beta - \gamma} \quad (11)$$

Definindo $C_m = C_f/k$, e $C' = C_{s1}/C_{s0}$, a equação (11) se transforma em:

$$\frac{C_f(z)}{C_{s0}} = k \left[C' e^{-\beta z/v} + \frac{\alpha(1 - e^{-\beta z/v})}{\beta} + \frac{\alpha(C' - 1)(e^{-\gamma z/v} - e^{-\beta z/v})}{\beta - \gamma} \right] \quad (12)$$

de tal forma que,

$$\frac{C_f(\infty)}{C_{s0}} = \frac{k\alpha}{\beta} \quad (13)$$

ou,

$$F(1/\nu) = \left(\frac{C_f(\infty)}{C_{s0}} \right)^{-1} = 1 + \frac{\Gamma}{\tau\nu} \quad (14)$$

onde $\Gamma = V/\pi k r^2$.

Assim, construindo a curva $F(1/\nu)$ pode ser calculado o valor de τ já que o valor de Γ pode ser estimado, o qual é extremamente útil no planejamento de experimentos de preparação de fibras monocristalinas. Esses resultados teóricos foram confirmados por outros pesquisadores em experimentos de crescimento de fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ [39].

3.3 Caracterização elétrica de fibras

3.3.1 Medida de constante dielétrica

A técnica de medida de constante dielétrica em fibras monocristalinas, utilizada neste trabalho, se constituiu na utilização de um compósito formado por uma matriz continua (a fase 1) e uma fase dispersa de material de estudo (a fase 2 : fibra monocristalina ou fibra cerâmica com alto grau de orientação dos seus grãos). Expressões para a constante dielétrica desta classe de compósitos tem sido deduzidas para os casos em que a fase 2 é considerada como inclusões esféricas (equação 15), barras em paralelo com as placas externas capacitadas (equação 16) e barras em serie com as placas externas capacitadas (equação 17):

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \frac{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\phi(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \phi(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \quad (15)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1(1 - \phi) + \varepsilon_2\phi \quad (16)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{(1 - \phi) / \varepsilon_1 + \phi / \varepsilon_2} \quad (17)$$

onde ϕ é a fração de volume total da fase dispersa (2) e os subíndices 1 e 2 referem-se às fases 1 e 2, respectivamente. O modelo de barras em paralelo com placas capacitores foi usado recentemente para caracterizar fibras cerâmicas de BaTiO₃ preparadas por extrusão a partir de pós com alto grau de orientação dos seus grãos [40].

3.3.2 Medida de condutividade

Um método de considerável utilidade para medidas de condutividade elétrica é o método dos quatro contatos pontuais. Neste arranjo, quatro contatos pontuais são colocados em linha. Os pontos extremos atuam como os contatos de corrente e os pontos internos como as sondas de voltagem.

Através de um voltímetro é medida a voltagem ou o aparelho pode ser calibrado para medir resistividade diretamente. Em termos de queda do potencial V entre as sondas de voltagem, a resistividade, é calculada desta geometria através da resolução da equação de Poisson:

$$\rho = \frac{2\pi DV}{I} \quad (18)$$

onde D é a distância entre contatos próximos [41].

4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 Processos e Resultados na Preparação das Fibras de SrTiO_3

4.1.1 Crescimento de fibras a partir de nutrientes preparados por corte de pastilhas cerâmicas

4.1.1.1 Síntese do composto

Na síntese do composto SrTiO_3 dois processos foram utilizados. No primeiro foi efetuada uma reação de estado sólido de óxidos na composição estequiométrica. Pós de SrCO_3 (MERCK, 99.999%) e TiO_2 (MERCK, 99.999%) foram misturados mecanicamente durante 1 hora em um almofariz de ágata previamente à sua síntese no forno. No segundo processo, além da etapa de mistura estequiométrica e mecânica do carbonato de estrôncio e do óxido de titânio, estes foram misturados com água destilada e colocados em um moinho vibratório de ágata durante 4 hs, depois das quais a água foi extraída em uma estufa durante outras 4 hs. Os pós secos foram novamente misturados e moídos em almofariz de ágata durante 30 minutos, e depois queimados em cadinho de platina coberto com campana de vidro quartzo. Os processos de síntese foram executados segundo os programas de aquecimento apresentados na tabela I.

As características dos pós obtidos foram estudadas por difração de raios X e distribuição de tamanho de partícula e os resultados publicados [42].

Tabela I - Processos de síntese do pó de SrTiO₃

Identificação	Características	Programa de aquecimento
M1	reagentes moídos a mão em almofariz de agata	25-950 °C / 100 °Ch ⁻¹ 950 °C / 950 °Ch ⁻¹ 950 -25 °C / forno desligado
M2	reagentes moídos em moinho vibratorio de agata	25-1000 °C / 100 °Ch ⁻¹ 1000-1000 °C / 12 h 1000-25 °C / forno desligado

Os equipamentos utilizados foram o difratômetro Rigaku-Denki com a radiação K α e o analisador de distribuição de tamanho de partícula CAPA 700.

Os estudos de difração de raios X dos pós revelaram uma pequena quantidade de fases estranhas ao SrTiO₃ no pó identificado como M2 depois de várias calcinações. Nenhuma análise química foi feita para determinar possíveis impurezas, diferentes a outras fases, já que os difratogramas sugeriram que a sua presença no pó era em concentrações muito pequenas como para afetar resultados dos experimentos de preparação. Elementos como Nb, Al, Si, Fe e Cr em concentrações inferiores a 0.02mol% aparecem como as impurezas mas comuns no pó de SrTiO₃ preparados a partir da reação de estado sólido do SrCO₃ e o TiO₂. Difratogramas dos dois tipos de pó mencionados são mostrados nas figuras 7a, 7b e 7c.

(a)

(b)

(c)

Figura 7 - Difratogramas dos pós de SrTiO_3 : (a), pó M1; (b), pó M2; (c), pó M2 depois de varias calcinações.

4.1.1.2 Estudos de distribuição de tamanho de partícula, microestrutura e densidade do nutriente.

As distribuições de tamanho de partícula dos pós informaram valores medios similares de tamanho de partícula ($\bar{d}_{M1}=0.30$ microns, $\bar{d}_{M2}=0.28$ microns) com ~85% das partículas com tamanho na faixa 0-0.5 μm , ~10% com tamanho na faixa 0.5-1.0 μm e ~5% com tamanho na faixa 1.0-1.5 μm . A partir do pó M2 foram preparadas pastilhas de 25 mm de diâmetro e 2-3 mm de espessura por procedimentos de prensagem unidirecional (1.5 Kpa) e posterior prensagem isostática (100 MPa) do pó.

As pastilhas prensadas foram sinterizadas de acordo com os programas de temperatura expostos na tabela II. Os valores de densidade média final das pastilhas sinterizadas foram obtidos pelo método de Arquimedes. As características microestruturais das pastilhas sinterizadas foram estudadas em um microscopio eletrônico de varredura Carl Zeiss DSM 960. A microestrutura de uma pastilha do tipo M1-C2, onde ocorreu uma maior sinterização, é apresentada na figura 8, e revela que o maior tamanho de grão desenvolvido foi de ~5 μm . Os resultados da caracterização destas pastilhas foram publicados [43]. A espessura das pastilhas de maior densidade foi reduzida até 0.8-1.0 mm através de polimento com lixas de vários tamanhos de grão. Posteriormente, foram cortadas em pedestais (nutrientes) de seção transversal quadrada (0.8 mm x 0.8 mm, tipicamente) e 25-30 mm de comprimento em uma serra adiamantada de corte interno Microslice 4 MALVERN.

Os nutrientes foram previamente limpos em acetona e através da técnica de ultrassom, como também recozidos a 1000 °C em atmosfera de oxigênio durante várias horas para diminuir as tensões internas e as vacâncias de oxigênio geradas durante a preparação das cerâmicas.

Tabela II - Processos de sinterização de pastilhas cerâmicas de SrTiO₃

Identificação	M1-C1	M1-C2	M2-C3	M2-C4
Temperatura de sinterização, °C	1200	1600	1200	1400
Tempo de sinterização, h	12	5	24	6
Agente ligante	não	não	PVA 0.1 g/ml H ₂ O	PVA 0.1 g/ml H ₂ O
Cor	branco	cinza	branco	cinza
Textura	poroso	compacto	compacto	compacto
Taxa de resfriamento °C/h	112.5	175	10	600

Figura 8 - Microestrutura do SrTiO₃ sinterizado.

4.1.1.3 - Preparação e caracterização das fibras

Diversas tentativas de crescimento de fibras monocristalinas foram efetuadas utilizando os nutrientes cerâmicos preparados na forma descrita anteriormente como barras (fonte) e como semente. Para este propósito foi usado um sistema LHPG horizontal otimizado. Duas barras cerâmicas da mesma densidade e do mesmo material foram usadas em um mesmo processo, uma atuando como semente e a outra como nutriente. As características do processo de crescimento em cada caso estão resumidas na tabela III.

Tabela III - Características das fibras crescidas a partir de barras fonte cortadas de pastilha cerâmica.

Identificação do nutriente e da semente/ % de densidade teórica	M1-C2 / 82%	M2-C3 / 62%	M2-C4 / 94%
Coloração	amarelo claro	transparente	amarelo obscuro
Estabilidade da zona fundida	mediana	baixa	mediana

Uma alta estabilidade da zona fundida e, conseqüentemente, uma boa qualidade cristalina só foi conseguida nos casos M1-C2/82% e M2-C4/94% depois do repuxamento das primeiras fibras obtidas, ou seja, depois de uma segunda passagem do material pelo feixe laser focalizado. Um forte facetamento cúbico foi observado nos últimos estágios das fibras crescidas, entretanto elas não eram completamente transparentes. Possuíam uma orientação preferencial de crescimento [110] (rede cúbica), de acordo com os resultados da determinação de direções cristalográficas através de um difratômetro automático de monocristal Enraf Nonius CAD4. Na figura 9 é mostrada uma fibra monocristalina de SrTiO₃ crescida na forma descrita anteriormente, onde uma coluna de bolhas de ar aprisionada na sua parede pode ser observada. Essa coluna de bolhas afetou consideravelmente a qualide ótica da fibra. Estes resultados foram apresentados no Congresso Europeu de Ferroeletricos de 1995 [44].

Figura 9 - Fibra de SrTiO_3 crescida a partir de nutriente cerâmico obtidos de cortes de pastilhas sinterizadas (a barra de escala indica 0.5 mm).

4.1.2 - Crescimento de fibras a partir de nutrientes preparados por extrusão

4.1.2.1 Descrição da técnica de extrusão

A extrusão é um processo comum para dar forma a um material no qual o material plastificado com solventes apropriados é forçado através de uma matriz constrangedora que produz um formato no material com seção transversal controlada. A força requerida para extrudar o material pode ser separada em uma força normal, que atua perpendicularmente à parede da garganta da matriz e uma força cortante que atua paralela à mesma parede. Estas forças são controladas pela configuração da garganta da matriz, a velocidade de extrusão e as propriedades de fluxo do corpo plástico. Dois parâmetros importantes que descrevem a configuração da matriz, conforme mostrados esquematicamente na figura 10, são a proporção de redução - a proporção do diâmetro inicial D_0 ao diâmetro final d - e o ângulo da garganta θ [45].

Figura 10 - Partes da extrusora de pistão. A, barril; B, garganta; C, tubo terminal (mostrando o diâmetro original, D_0 , o diâmetro final, d , e o ângulo da garganta, θ)

Durante a extrusão de um corpo plástico típico, o fluxo cortante diferencial sob compressão confinada ocorre a medida que o material flui através da garganta da matriz. Para acertar os efeitos dos parâmetros do corpo, a configuração da matriz e a velocidade de fluxo devem ser mantidas constantes já que uma mudança em D_0/d ou θ afetará a quantidade de fluxo cortante. Fluxo subsequente através do tubo terminal de comprimento L provoca escorregamento para proporções L/d e velocidades típicas de extrusão. As forças cortantes da extrusão são dependentes da resistência constante do material e esta é dependente de vários parâmetros do corpo. Alguns destes parâmetros são: o conteúdo de água, a temperatura, o estado de defloculação, e o estado de lubrificação.

O equipamento de extrusão pode ser de dois tipos, a extrusora de pistão e a extrusora de verrumão. A extrusora usada para a obtenção de barras semente e nutriente neste trabalho (uma extrusora de pistão) é descrita na figura 11, que pode ser usada para dar forma a outros materiais como as argilas naturais ou não plásticas refinadas, grafite, óxidos supercondutores e pós metálicos.

Uma variedade de defeitos podem aparecer durante o processo de extrusão como, por exemplo, a laminação, o laceramento periférico e superficial, o quebramento do núcleo e da ponte, a separação colunar, a segregação e a orientação preferencial das partículas [46].

Os padrões de fluxo que ocorrem durante a extrusão com pistão foram estudados por Astbury et al [47]. Linhas impressas transversalmente à

direção do fluxo colunar demonstraram que o centro se movimenta mais para frente que a periferia da coluna. A quantidade de avanço incrementa com a forma do cone da matriz, como é mostrado na figura 12.

Figura 11 - Extrusora de pistão usada no presente trabalho: A=88.4 mm; B= 67 mm; C=50 mm; D=53 mm; E=71 mm; F=1 mm; G=10 mm; H=14.1 mm; I=12.8 mm; J=8 mm

Figura 12 - Padrões de fluxo da massa plástica em extrusoras de diferentes ângulos de garganta.

O freio (drag) da matriz tende a produzir planos cortantes ou trincas que se estendem desde a superfície da coluna e cortam através das linhas de fluxo no interior da coluna. Um ou os dois padrões podem aparecer como trincas no produto final.

O número de etapas seguidas no processo de extrusão de pós óxidos pode ser resumido em três [48], as quais são mostradas na figura 13. A primeira etapa demanda a preparação da massa plástica que vai ser colocada no barril da extrusora, a qual se encontra conectada ao sistema de vácuo e fechada na parte inferior. A massa plástica é preparada a partir da mistura gradual do agente ligante com o material na forma de pó. Após o carregamento do material plástico no barril, o pistão é introduzido até que o "O-ring" atue como selo durante o processo de evacuação do ar aprisionado no sistema.

Figura 13 - Etapas do processo de extrusão: a, carregamento do material no barril e evacuação; b, pressionamento da massa plástica; c, extrusão.

Esta etapa é importante uma vez que a presença de bolhas de ar pode afetar consideravelmente a qualidade do corpo extrudado. A primeira etapa termina com a evacuação de ar da cavidade da extrusora durante, tipicamente, 90 segundos. A segunda etapa inicia-se com o descenso do pistão que deve, agora, pressionar levemente a massa durante, aproximadamente, 60 segundos, depois dos quais o sistema de vácuo é desligado. Esse procedimento é importante para

conseguir uma maior aproximação das partículas do pó. Na terceira etapa, a tampa inferior é retirada e o pistão é fortemente pressionado provocando a extrusão do material. O corpo extrudado pode, então, ser cortado manualmente e pousado sobre fendas em forma de U retas. É recomendável que a base com as fendas fique um pouco inclinada em relação à horizontal para manter o material extrudado retos.

Neste trabalho, os primeiros testes de extrusão de material óxido foram com os compostos SrCO_3 e TiO_2 na composição estequiométrica, os quais foram misturados mecanicamente com o agente ligante PVA (0.1 g PVA/ml H_2O). A quantidade de agente ligante em porcentagem em peso foi tipicamente 2%. As barras cilíndricas extrudadas segundo o processo descrito anteriormente, foram produzidas com resistência mecânica e comprimento aceitável. O tempo de preparação das barras foram de, aproximadamente, 90 minutos.

Os testes seguintes de extrusão de material óxido foram com pós de SrTiO_3 do tipo M2 preparados pelo método descrito no parágrafo 4.1.1.1. e os corpos extrudados foram sinterizados em condições similares às descritas na tabela II. A sinterização foi feita de duas formas. Na primeira, utilizou-se uma base de alumina com pequenas fendas onde as barras extrudadas foram apoiadas horizontalmente e cobertas com capela de alumina. Na segunda, placas de alumina com furos de 1 mm de diâmetro foram utilizadas para pendurar barras extrudadas. Essas placas foram apoiadas nas bocas de cadinhos de alumina e cobertas com capela de alumina de forma tal que os materiais extrudados permanecem na posição vertical e protegidas. O primeiro processo de sinterização dificultou a obtenção de corpos retos, e o aspecto visual do material mostrou que tinha acontecido alguma espécie de contaminação. Este material foi praticamente descartado para ensaios de crescimento. O segundo processo de sinterização permitiu a obtenção de material de aspecto limpo, e de forma mais reta do que no primeiro caso.

4.1.2.2 Caracterização dos nutrientes

Durante a preparação dos nutrientes extrudados foi muito importante o uso de vácuo para a obtenção de material com baixa porosidade. Através das fotografias mostradas na figura 14 pode-se avaliar o grau de compactação das

partículas obtido no processo de extrusão. A figura 15 mostra, ainda, os diferentes tamanhos de partículas de SrCO_3 e TiO_2 presentes nas barras extrudadas os quais podem, possivelmente, afetar positivamente os processos de preparação deste material na forma monocristalina, já que a reatividade entre as partículas é favorecida pela sua distribuição e é prejudicada pela deficiência de alguns dos elementos antes do início do processo de crescimento como ocorre nas pastilhas de SrTiO_3 sinterizadas em altas temperaturas, onde a fase TiO_2 , frequentemente, preenche os contornos de grão produzindo um desequilíbrio na estequiometria. Os diversos valores de densidade obtidas nas barras sinterizadas foram calculadas da sua geometria e peso e são listados nas tabelas IV.

Tabela IVa. Densidade dos nutrientes de SrTiO_3 extrudados e secos no ar

D (mm)	L (mm)	m (g)	ρ (g/cc)	ρ_{media} (g/cc)
1.04	13.3	0.0237	2.098	2.087
1.00	13.9	0.0218	1.997	
1.06	12.4	0.0237	2.166	

Tabela IVb. Densidade dos nutrientes de SrTiO_3 sinterizados a 1200 °C

D (mm)	L (mm)	m (g)	ρ (g/cc)	ρ_{media} (g/cc)
0.90	18.5	0.0343	2.914	2.878
0.92	18.7	0.0361	2.904	
0.84	22.1	0.0345	2.817	

Tabela IVc. Densidade dos nutrientes de SrTiO_3 sinterizados a 1400 °C

D (mm)	L (mm)	m (g)	ρ (g/cc)	ρ_{media} (g/cc)
0.85	18.5	0.0509	4.849	4.816
0.86	17.1	0.0469	4.722	
0.85	16.8	0.0465	4.878	

Tabela IVd. Densidade dos nutrientes de SrTiO_3 sinterizados a 1600 °C

D (mm)	L (mm)	m (g)	ρ (g/cc)	ρ_{media} (g/cc)
0.80	22.8	0.0587	5.122	5.098
0.80	11.8	0.0301	5.075	

Tabela IVe. Densidade dos nutrientes de $\text{SrCO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{PVA}$ secos no ar

D (mm)	L (mm)	m (g)	ρ (g/cc)	ρ_{media} (g/cc)
1.00	12.55	0.0224	2.273	2.335
1.00	6.7	0.0128	2.432	
1.00	3.6	0.0065	2.299

Figura 14 - Microfotografia mostrando o grau de compactação obtido na extrusão dos nutrientes de SrTiO_3 .

Figura 15 - Microfotografia mostrando a mistura de fases de SrCO_3 e de TiO_2 de um nutriente extrudado.

4.1.2.3 Crescimento e caracterização de fibras monocristalinas

Os procedimentos para a preparação das fibras monocristalinas a partir de nutrientes extrudados foram os mesmos utilizados anteriormente com os nutrientes obtidos de pastilhas cerâmicas sinterizadas e citados no parágrafo 4.1.1.3. Nos processos de crescimento de SrTiO_3 a partir de SrCO_3 e TiO_2 , a zona fundida mostrou uma alta estabilidade em todos os experimentos. As fibras obtidas neste caso mostraram-se praticamente transparentes, de alta qualidade óptica e baixa flutuação de diâmetro. Um estudo sistemático da dependência da qualidade da fibra monocristalina com as condições de sinterização do corpo extrudado foi posteriormente efetuado e os resultados serão publicados proximamente. Diversas fibras puxadas a partir de nutrientes sinterizados e não sinterizados são mostradas na figura 16.

As fibras crescidas a partir de SrCO_3 e TiO_2 foram caracterizadas por difração de raios X de pó e por difração de Laue. Os equipamentos usados foram um difratômetro Rigaku Demki (radiação $\text{Cu K}\alpha$) e um difratômetro TUR M62, respectivamente.

Figura 16 - Fibras monocristalinas crescidas de materiais extrudados (sinterizados e não sinterizados; a barra de escala indica 1 mm).

A figura 17 mostra o difratograma de pó obtido destas fibras trituradas. Na figura 18 é mostrada a fotografia de Laue do respectivo tipo de fibra. A qualidade ótica desta fibra é muito superior à das outras fibras crescidas de nutrientes sinterizados de seção transversal quadrada ou circular, como é demonstrado na fotografia da figura 19. Uma característica própria do experimento de crescimento de fibras a partir dos nutrientes e sementes extrudados com um agente ligante polimerico como o PVA e não sinterizados é o aparecimento de uma banda escura formada na parede do nutriente imediatamente abaixo da zona fundida, a qual divide uma porção de nutriente sem PVA produzida pela radiação emitida da zona fundida para o nutriente e a porção de nutriente ainda com PVA. Essa banda escura é o resultado da combustão do PVA na forma de produtos de carbono que dificilmente podem ser incorporados na fibra em crescimento uma vez que são eliminados pelo feixe do laser focalizado a uma distância considerável da interfase nutriente-fase fundida (tipicamente 1 mm no presente trabalho). Uma banda semelhante, mas menos escura está presente na semente, a qual se forma pela aproximação da zona fundida durante os primeiros segundos de crescimento da fibra quando a radiação emitida da zona fundida para a semente ainda é consideravel produzindo combustão do PVA.

Figura 17 - Difratoograma do composto SrTiO_3 puro de uma fibra triturada.

Figura 18 - Fotografia de Laue do composto SrTiO_3 puro.

Figura 19 - Fotografia mostrando a qualidade óptica (transparência) de uma fibra de SrTiO_3 pura (a barra de escala indica 1 mm).

4.1.2.3.1 Medida de constante dielétrica

Na medida da constante dielétrica foi adotado um procedimento usado para a caracterização de fibras cerâmicas. As propriedades das cerâmicas ordinárias são isotrópicas devido a que seus grãos estão orientados aleatoriamente. As propriedades anisotrópicas são usualmente obtidas de orientações preferenciais dos grãos. Um estudo do comportamento dielétrico de grãos imersos dentro de uma matriz contínua pode ser feito através de três modelos descritos no capítulo introdutório deste trabalho.

Fibras de SrTiO_3 puro de diâmetro 400 μm foram cortadas transversalmente à direção de crescimento em unidades de 0.9 mm de comprimento para efetuar esta medida. Uma resina de óleo de mamoma com características apropriadas para a medida de constante dielétrica foi usada como matriz. A resina foi derramada sobre um material polimérico de tal forma que um filme fino fosse formado. Com a ajuda de um microscópio óptico foram imersos no filme ainda líquido seis pequenos pedaços da fibra com a direção dos seus eixos paralela ao plano do

filme, e o conjunto ficou exposto ao ar durante, aproximadamente, 24 horas no processo de secagem. Posteriormente a esse processo, o filme foi desprendido do composto polimérico e dois discos de filme, um com as fibras de SrTiO₃ (composito) e o outro sem elas (fase 1), foram cortados. Sobre os dois discos foram depositados contatos de prata através da técnica de “sputtering” e medidas de capacitância em cada um deles à temperatura ambiente foi efetuada no equipamento Impedance/Gain Phase Analyzer 4194 A da Hewlett Packard. As constantes dielétricas na temperatura ambiente dos discos foram calculadas através da medida da capacitância a 1 kHz, pela equação:

$$k = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = C \frac{d}{A\epsilon_0} \tag{19}$$

onde $d=4 \cdot 10^{-4}$ m e $A=\pi(3.5 \cdot 10^{-3})^2$ m². Os valores de capacitâncias medidas no compósito e na fase 1 foram 10.4 pF e 6.4 pF, respectivamente.

Supondo que a configuração é a do modelo de capacitores em paralelo, e usando a equação 16, o valor de constante dielétrica na temperatura ambiente obtido para a fase 2 (fibra de SrTiO₃) foi 101.42. Este valor não corresponde com o valor reportado na literatura (~310).

Figura 20- Medida da constante dielétrica em fibras de SrTiO₃ em função da frequência.

Em outras tentativas de medida da constante dielétrica das fibras monocristalinas de SrTiO_3 , usando o mesmo modelo do compósito, foram crescidas um grande número de fibras (típicamente 15 delas para só uma medida) de comprimento entre 5 e 10 mm, utilizando taxas de alimentação e de crescimento iguais em todos os casos para garantir homogeneidade das suas propriedades físicas.

Estas fibras foram empilhadas com seus eixos mutuamente paralelos, e mergulhadas na resina de óleo de mamona para formar o compósito.

Com apenas dois cortes, efetuados perpendicularmente aos eixos das fibras, uma pastilha do compósito, com dimensões físicas semelhantes às descritas no primeiro procedimento usado, foi preparada para fazer novas medidas, cujos resultados coincidentes com os já reportados são apresentados na figura 20.

4.1.2.3.2 Medida de condutividade

Para a medida da resistividade das fibras monocristalinas de SrTiO_3 em função da temperatura foi utilizada a configuração de quatro pontas. Com esse objetivo, foi desenvolvido um primeiro porta-amostra especial de teflon, mostrado na figura 21.

Figura 21 - Porta-amostra para medida de resistividade: 1, cabeça; 2, contatos mecânicos; 3, parafusos; 4, alavancas; 5, orifícios; 6, espaço para fixação da fibra.

Os contatos mecânicos entre os parafusos e a fibra foram suficientemente fortes para manter a fibra apertada contra a base do porta-amostra. Algumas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura foram feitas em fibras monocristalinas transparentes de SrTiO_3 .

O sistema utilizado para estudar o comportamento elétrico das fibras monocristalinas é mostrado na figura 22, e o resultados de uma medida de resistividade em uma fibra de SrTiO_3 em função da temperatura é apresentado na figura 23.

O comportamento da curva de resistividade (decrecente com o aumento da temperatura) e a ordem dos valores da resistividade concordam perfeitamente bem com os tabelados para o SrTiO_3 em bloco cristalino de elevada pureza ($\geq 10^7 \Omega\cdot\text{m}$ na temperatura ambiente). Esses resultados demonstram a similaridade das fibras monocristalinas com monocristais volumétricos preparados por outros métodos.

Medidas adicionais foram feitas em fibras monocristalinas de SrTiO_3 não transparentes (amareladas) cujos resultados, comparados com os resultados obtidos de fibras monocristalinas transparentes, são apresentados na figura 24. Estas medidas permitiram confirmar que as fibras monocristalinas amareladas são fibras levemente deficientes de oxigênio, fato que define a cor do material, como é frequente encontrar em diversos materiais óxidos.

Figura 22 - Sistema utilizado para as medidas de resistividade: 1, PC; 2, lock-in SR 530 Stanford Research Systems; 3, termopar tipo j; 4, conversor V-I; 5,6, fonte de alimentação; 7, multímetro; 8, criostato; 9, fôrma; 10, porta-amostra.

Figura 23 - Curva de resistividade em função da temperatura de uma fibra monocristalina de $SrTiO_3$

Figura 24 - Curvas de resistividade de fibras de titanato de estrôncio puro estequiométrico (isolante) e titanato de estrôncio puro deficiente de oxigênio (semicondutor).

4.2 Preparação das soluções sólidas $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$

4.2.1 Síntese das soluções sólidas

As primeiras tentativas de crescimento de fibras monocristalinas da solução sólida $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ iniciaram-se com a mistura mecânica dos pós de SrCO_3 , TiO_2 e RuO_2 nas respectivas proporções estequiométricas 1:0.88:0.12 e 1:0.95:0.05 para tentar puxar fibras de composição $\text{SrTi}_{0.90}\text{Ru}_{0.10}\text{O}_3$ e $\text{SrTi}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_3$, supondo perdas de Ru da ordem de 20% no primeiro caso e nenhuma perda de Ru no segundo caso, como também minimização de problemas de descompensação estequiométrica como foi encontrado na preparação de fibra monocristalina de SrTiO_3 puro. Estes pós foram misturados com PVA e extrudados na forma descrita no parágrafo 4.1.2. Os compostos extrudados foram usados como sementes e nutrientes nos distintos processos de crescimento. Os valores de velocidade de puxamento foram, tipicamente, entre 0.5 e 0.7 mm/min, enquanto que a velocidade de alimentação foi fixada em 0.2 mm/min. As fibras assim obtidas eram escuras e mecanicamente resistentes. Os experimentos foram realizados com uma alta taxa de evaporação de óxidos de Ru. Devido a isso, partículas de aspecto metálico de compostos de Ru se fixaram nas paredes das fibras. A estabilidade da zona fundida foi muito boa para o caso em que a razão entre as velocidades de puxamento e alimentação era da ordem de 0.7/0.2.

Nas tentativas seguintes de preparação da solução sólida monocristalina os pós foram previamente reagidos. Em uma delas, pós de SrTiO_3 e SrRuO_3 foram pesados na proporção molar $0.88\text{SrTiO}_3:0.12\text{SrRuO}_3$, reagidos e calcinados a 1300 °C durante 30 hs, misturados mecanicamente com PVA (0.1 g PVA/ml de H_2O) e extrudados segundo o procedimento descrito no parágrafo 4.1.2. Em outra tentativa, pós de SrCO_3 , TiO_2 e RuO_2 foram pesados nas proporções estequiométricas $\text{SrTiO}_3:0.88\text{RuO}_2:0.12\text{TiO}_2$, reagidos e calcinados a 1300 °C durante 30 hs, misturados mecanicamente com PVA (0.1 g PVA/ml de H_2O) e extrudados segundo o mesmo procedimento citado. A finalidade destes testes era preparar pó de composição $\text{SrTi}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{O}_3$ por duas vias diferentes, observar as possíveis alterações de comportamento do material durante o crescimento das fibras e avaliar as suas mudanças de composição em relação às primeiras fibras preparadas.

4.2.2 Preparação de fibras das soluções sólidas

A partir do material preparado na forma descrita no parágrafo anterior, foram puxadas fibras monocristalinas no sistema LHPG vertical. Os experimentos foram efetuados em condições semelhantes aos outros já descritos de puxamento de fibras de SrTiO_3 . Uma considerável evaporação de compostos de Ru, os quais condensaram no exterior das fibras, foi evidenciada novamente durante os processos de crescimento. Regiões de outra fase nas paredes de fibras puxadas a partir de pós de SrCO_3 , TiO_2 e RuO_2 não reagidos foram visíveis no microscópio ótico quando o excesso de material foi removido. A zona fundida do material preparado a partir de SrRuO_3 e SrTiO_3 reagidos mostrou-se mais rígida e de maior altura durante o processo de crescimento de fibras monocristalinas, no entanto que a zona fundida de SrCO_3 , TiO_2 e RuO_2 reagidos mostrou-se apenas um pouco mais estável do que no caso dos mesmos materiais não reagidos.

4.2.3 Resultados da Caracterização das Fibras de Soluções Sólidas

Estudos de composição através da técnica EDS, utilizando o microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss DSM 960, em diversas regiões das fibras de solução sólida preparada, estão resumidos nas tabelas Va a Vm. Fotografias das diversas regiões estudadas em fibras puxadas de material não reagido são apresentadas na figura 25.

(a)

(b)

(c)

Figura 25 - Regiões de estudo de uma fibra criada a partir de um nutriente de composição nominal $\text{SrTi}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{O}_3$: (a), identificação das regiões, (b) seção transversal polida; (c), seção longitudinal polida.

Tabela Va - Composição nominal do nutriente: $\text{SrTi}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{O}_3$ / Estudo composicional ao longo do diametro por EDS da seção longitudinal de uma fibra polida crescida a partir de nutrientes extrudados de pós de $\text{SrCO}_3\cdot 0.88\text{TiO}_2\cdot 0.12\text{RuO}_2$ não reagidos

%ATOM Sr ($\Delta[\% \text{Sr}] = \% \text{Sr}_{\text{fib}} - \% \text{Sr}_{\text{nut}}$)	%ATOM Ru	%ATOM Ti ($\Delta[\% \text{Ti}] = \% \text{Ti}_{\text{fib}} - \% \text{Ti}_{\text{nut}}$)	IDENTIFICAÇÃO - v_f/v_s
48.840 (-1.160)	0.328	50.832 (+6.832)	periferia -0.5/0.2
51.048 (+1.048)	0.443	48.509 (+4.509)	p2 -0.5/0.2
48.822 (-1.178)	0.527	50.651 (+6.651)	p3 -0.5/0.2
48.480 (-1.520)	0.650	50.870 (+6.870)	periferia -0.5/0.2
48.773 (-1.227)	1.233	49.994 (+5.994)	periferia -0.7/0.2
49.488 (-0.512)	0.931	49.580 (+5.580)	p2 -0.7/0.2
50.773 (+0.773)	0.847	48.380 (+4.380)	p3 -0.7/0.2
49.597 (-0.403)	0.772	49.632 (+5.632)	p4 -0.7/0.2
49.432 (-0.568)	0.497	50.072 (+6.072)	periferia -0.7/0.2

Tabela Vb - Composição nominal do nutriente: $\text{SrTi}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{O}_3$ / Estudo composicional por EDS do nutriente e de uma fibra crescida a partir de barras extrudadas de pós de $\text{SrCO}_3\cdot 0.88\text{TiO}_2\cdot 0.12\text{RuO}_2$ não reagidos

%ATOM Ti ($\Delta[\% \text{Ti}] = \% \text{Ti}_{\text{fib}} - \% \text{Ti}_{\text{nut}}$)	%ATOM Ru	%ATOM Sr ($\Delta[\% \text{Sr}] = \% \text{Sr}_{\text{fib}} - \% \text{Sr}_{\text{nut}}$)	IDENTIFICAÇÃO - v_f/v_s
48.214 (-1.786)	8.247	43.539 (-0.461)	nutr.
36.577 (-13.423)	0.669	62.754 (+18.754)	nutr. Esferas congeladas
53.952 (+3.952)	7.687	38.361 (-5.639)	nutr.
25.772 (-24.228)	15.446	58.781 (+14.781)	fib -0.5/0.2 -duas fases
8.091 (-41.909)	36.892	55.017 (+11.017)	fib -0.5/0.2 -fase brilhante
26.034 (-23.966)	13.955	60.011 (+16.011)	fib -0.5/0.2 -fase escura
35.371 (-14.629)	18.790	45.839 (+1.839)	fib -0.7/0.2
36.971 (-13.029)	17.919	45.110 (+1.110)	fib -0.7/02
38.940 (-11.060)	14.629	46.431 (+2.431)	fib -0.7/0.2
32.588 (-17.412)	20.466	46.947 (+2.947)	fibra -0.7/0.2 -final, placas

Tabela Vc - Composição nominal do nutriente: $\text{SrTi}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_3$ / Estudo composicional por EDS da parede de uma fibra não polida crescida a partir de nutrientes extrudados de pós de $\text{SrCO}_3:0.95\text{TiO}_2:0.05\text{RuO}_2$ não reagidos

%ATOM Ti ($\Delta[\% \text{Ti}] = \% \text{Ti}_{\text{fib}} - \% \text{Ti}_{\text{nut}}$)	%ATOM Ru	%ATOM Sr ($\Delta[\% \text{Sr}] = \% \text{Sr}_{\text{fib}} - \% \text{Sr}_{\text{nut}}$)	IDENTIFICAÇÃO - v_f/v_s
55.158 (+5.158)	3.564	41.278 (-5.772)	nut
39.482 (-10.518)	0.212	60.306 (+12.806)	nut - fundido
56.144 (+6.144)	3.009	40.847 (-6.653)	nut
22.683 (-27.317)	23.886	53.431 (+5.931)	fib -0.5/0.2 (2 fases)
22.803 (-27.197)	12.799	64.398 (+16.898)	fib

Tabela Vd - Composição nominal do nutriente: $\text{SrTi}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{O}_3$ / Estudo composicional por EDS da seção transversal de uma fibra ($v_f/v_s=0.7/0.2$) crescida a partir de nutrientes extrudados de pós de $\text{SrCO}_3:0.88\text{TiO}_2:0.12\text{RuO}_2$ não reagidos

%ATOM Sr ($\Delta[\% \text{Sr}] = \% \text{Sr}_{\text{fib}} - \% \text{Sr}_{\text{nut}}$)	%ATOM Ru	%ATOM Ti ($\Delta[\% \text{Ti}] = \% \text{Ti}_{\text{fib}} - \% \text{Ti}_{\text{nut}}$)	IDENTIFICAÇÃO
48.381 (-1.619)	1.152	50.468 (+6.468)	periferia
49.538 (-0.462)	0.833	49.629 (+5.629)	p2
38.617 (-11.383)	0.604	60.779 (+16.779)	p3
67.454 (+17.454)	0.177	32.369 (-11.631)	p4
54.747 (+4.747)	0.722	44.531 (+0.531)	p5
49.798 (-0.202)	0.883	49.319 (+5.319)	periferia

Tabela Ve - Composição nominal do nutriente: $\text{SrTi}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{O}_3$ / Estudo composicional ao longo do diametro por EDS da seção longitudinal de uma fibra ($v_f/v_s=0.7/0.2$) polida crescida a partir de nutrientes extrudados de pós de $\text{SrCO}_3:0.88\text{TiO}_2:0.12\text{RuO}_2$ não reagidos

%ATOM Sr ($\Delta[\% \text{Sr}] = \% \text{Sr}_{\text{fib}} - \% \text{Sr}_{\text{nut}}$)	%ATOM Ru	%ATOM Ti ($\Delta[\% \text{Ti}] = \% \text{Ti}_{\text{fib}} - \% \text{Ti}_{\text{nut}}$)	IDENTIFICAÇÃO
48.685 (-1.315)	1.022	50.292 (+6.292)	periferia
48.896 (-1.104)	0.893	50.212 (+6.212)	p2
49.260 (-0.740)	0.977	49.762 (+5.762)	p3
48.844 (-1.156)	0.995	50.161 (+6.161)	p4
49.110 (-0.890)	1.018	49.872 (+5.872)	p5
49.105 (-0.895)	1.217	49.678 (+5.678)	periferia

Tabela Vf - Composição nominal do nutriente: $\text{SrTi}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_3$ / Estudo composicional ao longo do diametro por EDS da seção longitudinal de uma fibra ($v_f/v_s=0.5/0.2$) polida crescida a partir de nutrientes extrudados de pós de $\text{SrCO}_3:0.95\text{TiO}_2:0.05\text{RuO}_2$ não reagidos

%ATOM Sr ($\Delta[\% \text{Sr}] = \% \text{Sr}_{\text{fib}} - \% \text{Sr}_{\text{nut}}$)	%ATOM Ru	%ATOM Ti ($\Delta[\% \text{Ti}] = \% \text{Ti}_{\text{fib}} - \% \text{Ti}_{\text{nut}}$)	IDENTIFICAÇÃO
48.892 (-1.108)	0.023	51.085 (+7.085)	periferia
48.886 (-1.114)	0.147	50.967 (+6.967)	p2
49.264 (-0.736)	0.236	50.500 (+6.500)	p3
48.978 (-1.022)	0.191	50.831 (+6.831)	p4
50.475 (+0.475)	1.150	48.374 (+4.374)	periferia/ blocos

Tabela Vg - Composição nominal do nutriente: $\text{SrTi}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{O}_3$ / Estudo composicional ao longo do diametro por EDS da seção longitudinal de uma fibra ($v_f/v_s=0.5/0.2$) polida crescida a partir de nutrientes extrudados de pós de $\text{SrCO}_3:0.88\text{TiO}_2:0.12\text{RuO}_2$ não reagidos

%ATOM Sr ($\Delta[\% \text{Sr}] = \% \text{Sr}_{\text{fib}} - \% \text{Sr}_{\text{nut}}$)	%ATOM Ru	%ATOM Ti ($\Delta[\% \text{Ti}] = \% \text{Ti}_{\text{fib}} - \% \text{Ti}_{\text{nut}}$)	IDENTIFICAÇÃO
50.739 (+0.739)	2.069	47.192 (+3.192)	periferia/blocos
48.896 (-1.104)	0.111	50.994 (+6.994)	p2
48.642 (-1.358)	0.209	51.149 (+7.149)	p3
48.436 (-1.564)	0.175	51.389 (+7.380)	p4
48.986 (-1.014)	0.253	50.761 (+6.761)	p5
46.081 (-3.919)	2.906	51.012 (+7.012)	periferia/blocos

Tabela Vh - Composição nominal do nutriente: $\text{SrTi}_{0.88}\text{O}_{0.12}$ / estudo composicional por EDAX da seção transversal de uma fibra ($v_f/v_s=0.7/0.2$) crescida a partir de nutrientes extrudados de pós de $0.88 \text{SrTiO}_3:0.12\text{SrRuO}_3$ reagidos

%ATOM Ti ($\Delta[\% \text{Ti}] = \% \text{Ti}_{\text{fib}} - \% \text{Ti}_{\text{nut}}$)	%ATOM Ru	%ATOM Sr ($\Delta[\% \text{Sr}] = \% \text{Sr}_{\text{fib}} - \% \text{Sr}_{\text{nut}}$)	IDENTIFICAÇÃO
51.996 (+7.996)	1.005	47.000 (-3.000)	Periferia
48.818 (+4.818)	0.875	50.307 (+3.070)	p2
41.697 (-2.303)	0.450	57.853 (+7.853)	centro

Tabela Vi - Composição nominal do nutriente: $\text{SrTi}_{0.88}\text{O}_{0.12}$ / Estudo composicional por EDAX da seção transversal de uma fibra ($v_f/v_s=0.7/0.4$) crescida a partir de nutrientes extrudados de pós de $\text{SrCO}_3:0.88\text{TiO}_2:0.12 \text{RuO}_2$ reagidos

%ATOM Ti ($\Delta[\% \text{Ti}] = \% \text{Ti}_{\text{fib}} - \% \text{Ti}_{\text{nut}}$)	%ATOM Ru	%ATOM Sr ($\Delta[\% \text{Sr}] = \% \text{Sr}_{\text{fib}} - \% \text{Sr}_{\text{nut}}$)	IDENTIFICAÇÃO
47.660 (+3.660)	1.392	50.948 (+0.948)	Periferia
42.742 (-1.258)	0.966	56.292 (6.292)	p2
38.329 (-5.761)	0.859	60.812 (+10.812)	centro

Tabela Vj - Composição nominal do nutriente: $\text{SrTi}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{O}_3$ / Estudo composicional por EDS ao longo do diametro da seção longitudinal de uma fibra ($v_f/v_s=0.7/0.4$) polida e crescida a partir de nutrientes extrudados de pós de $\text{SrCO}_3:0.88\text{TiO}_2:0.12 \text{RuO}_2$ reagidos

%ATOM Ti ($\Delta[\% \text{Ti}] = \% \text{Ti}_{\text{fib}} - \% \text{Ti}_{\text{nut}}$)	%ATOM Ru	%ATOM Sr ($\Delta[\% \text{Sr}] = \% \text{Sr}_{\text{fib}} - \% \text{Sr}_{\text{nut}}$)	IDENTIFICAÇÃO
50.087 (+6.087)	0.542	49.372 (-0.628)	Periferia
50.713 (+6.713)	0.388	48.899 (-1.101)	p2
50.448 (+6.448)	0.421	49.113 (-0.887)	centro

Tabela Vk - Composição nominal do nutriente: $\text{SrTi}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{O}_3$ / Estudo composicional por EDS ao longo do diametro da seção longitudinal de uma fibra ($v_f/v_s=0.7/0.4$) polida e crescida a partir de nutrientes extrudados de pós de $0.88\text{SrTiO}_3:0.12\text{SrRuO}_3$ reagidos

%ATOM Ti ($\Delta[\% \text{Ti}] = \% \text{Ti}_{\text{fib}} - \% \text{Ti}_{\text{nut}}$)	%ATOM Ru	%ATOM Sr ($\Delta[\% \text{Sr}] = \% \text{Sr}_{\text{fib}} - \% \text{Sr}_{\text{nut}}$)	IDENTIFICAÇÃO
49.394 (+5.394)	1.388	49.218 (-0.782)	Periferia
48.541 (+4.541)	1.144	50.315 (+0.315)	p2
45.536 (+1.536)	0.975	53.489 (+3.489)	centro

Tabela VI - Composição nominal do nutriente: $\text{SrTi}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{O}_3$ / Estudo composicional por EDS ao longo do diametro da seção longitudinal de uma fibra ($v_f/v_s=0.7/0.2$) polida e crescida a partir de nutrientes extrudados de pós de $\text{SrCO}_3:0.88\text{TiO}_2:0.12\text{RuO}_2$ reagidos

%ATOM Ti ($\Delta[\% \text{Ti}] = \% \text{Ti}_{\text{fib}} - \% \text{Ti}_{\text{nut}}$)	%ATOM Ru	%ATOM Sr ($\Delta[\% \text{Sr}] = \% \text{Sr}_{\text{fib}} - \% \text{Sr}_{\text{nut}}$)	IDENTIFICAÇÃO
48.176 (+4.176)	1.699	50.124 (+0.124)	Periferia
47.821 (+3.821)	1.423	50.756 (+0.756)	p2
47.861 (+3.861)	1.741	50.398 (+0.398)	centro

Tabela Vm - Composição nominal do nutriente: $\text{SrTi}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{O}_3$ / Estudo composicional por EDS ao longo do diametro da seção longitudinal de uma fibra ($v_f/v_s=0.7/0.2$) polida e crescida a partir de nutrientes extrudados de pós de $0.88\text{SrTiO}_3:0.12\text{SrRuO}_3$ reagidos

%ATOM Ti ($\Delta[\% \text{Ti}] = \% \text{Ti}_{\text{fib}} - \% \text{Ti}_{\text{nut}}$)	%ATOM Ru	%ATOM Sr ($\Delta[\% \text{Ti}] = \% \text{Sr}_{\text{fib}} - \% \text{Sr}_{\text{nut}}$)	CARACTERISTICAS
43.144 (-0.856)	1.485	55.371 (+5.371)	Periferia
45.250 (+1.250)	0.865	53.885 (+3.885)	centro

Os resultados das análises destas fibras indicam que ocorre migração de Ru do interior para o exterior da fibra, migração de Ti e Sr do exterior para o interior da mesma, e perdas por evaporação (sublimação) consideráveis de rutênio (da ordem de 75 a 85% atômico). A pior qualidade estrutural de cristal de solução sólida foi encontrada em fibras crescidas a partir de de nutrientes extrudados dos reagentes com e $v_f/v_s=0.5/0.2$, seguida por aquelas puxadas de nutrientes com estas mesmas características mas com $v_f/v_s=0.7/0.2$.

Para verificar a formação de uma massa monocristalina na região mais interna destas ultimas fibras, foi utilizada a técnica de difratometria de Laue do plano central longitudinal. Na aplicação desta técnica, uma das fibras com as últimas características mencionadas foi polida longitudinalmente e o plano obtido foi exposto perpendicularmente ao feixe de raios X.

A figura 26 mostra a fotografia de Laue obtida desse plano da fibra. Pode ser observado que, apesar do estado monocristalino do material, há indícios da

existência de contornos de grão e de tensões internas, como se infere da distribuição e forma dos pontos de difração. Pode ser observado ainda que a simetria da estrutura correspondente é de ordem 4.

Por outro lado, as fibras puxadas de material reagido apresentaram um aspecto monocristalino sem polimento previo. Difratométricas de Laue adicionais foram efetuadas em fibras puxadas a partir deste material previamente reagido. A figura 27 mostra a fotografia de Laue obtida de uma dessas fibras puxadas com razão de velocidades de puxamento e alimentação da ordem de 0.7/0.4. Pode-se notar que, aparentemente, o nível de tensões internas e externas é mínimo e a simetria da estrutura monocristalina é, igualmente, de ordem 4.

Esses resultados mostram que o aumento da taxa de alimentação de 0.2 mm/min para 0.4 mm/min, mantendo a mesma velocidade de puxamento 0.7 mm/min e a calcinação prévia dos seus reagentes ($x\text{SrCO}_3 + (1-x)\text{SrTiO}_3$ ou dos $\text{SrCO}_3 + x\text{RuO}_2 + (1-x)\text{TiO}_2$, $x=0.12$), além de melhorarem consideravelmente a qualidade estrutural externa das fibras obtidas, também influenciaram favoravelmente a incorporação de dopante que foi levada a níveis da ordem de 30% do valor esperado.

Figura 26 - Fotografia de Laue de um plano paralelo ao eixo de crescimento de uma fibra monocristalina crescida a partir de um nutriente não reagido de composição nominal $\text{SrTi}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{O}_3$ - $v_f/v_s = 0.7/0.2$ -previamente polida.

Figura 27 - Fotografia de Laue da parede de uma fibra monocristalina crescida a partir de um nutriente reagido de composição nominal $\text{SrTi}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{O}_3$ - $v_f/v_s = 0.7/0.4$ - sem polimento previo.

Permaneceram, entretanto, gradientes de composição indesejáveis das três espécies atômicas analisadas (Sr, Ti e Ru), tanto diametral quanto longitudinalmente, como é possível verificar nas fotografias das figuras 25b e 25c.

As curvas das figuras 28a e 28b mostram o comportamento da resistividade elétrica em função da temperatura de fibras monocristalinas de solução sólida crescidas de nutrientes de composição nominal $\text{SrTi}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_3$ e $\text{SrTi}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{O}_3$. Esses resultados preliminares qualitativos são inéditos para essa solução sólida na forma monocristalina. Os resultados quantitativos e a possível anisotropia das propriedades elétricas dessa solução, deverão ser obtidos em trabalhos futuros.

O comportamento de boa parte da curva da figura 28a, até a temperatura de 50 °C, foi interpretada como uma manifestação de inércia do material ao aquecimento. Nos dois casos pode ser observado caracter metálico do comportamento desses materiais.

(a)

(b)

Figura 28- Curvas de resistividade ao longo da fibra de $SrTi_{1-x}Ru_xO_3$, $x=0.05, 0.12$ (valor nominal do nutriente)

Como as medidas em ambos os casos foram realizadas previamente ao análise composicional das fibras, quando não se conhecia perfeitamente a inhomogeneidade na distribuição e composição das espécies atômicas. Esse fato pode ter influenciado os resultados obtidos uma vez que a maior concentração de rutênio, conforme mostra as análises, está nas regiões periféricas das fibras onde os contadores elétricos foram posicionados.

4.3 - Resultados das tentativas de preparação de fibras monocristalinas do composto SrRuO₃

4.3.1 Síntese do composto

As tentativas de produção de fibras monocristalinas de SrRuO₃ tiveram início com a preparação de uma pastilha cerâmica de SrRuO₃, e continuaram com a preparação de nutrientes extrudados do pó de SrRuO₃ e RuO₂, onde um mol de RuO₂ foi acrescido à composição estequiométrica para compensar as perdas de Ru que ocorrem durante o experimento de crescimento cristalino. A reação química esperada neste último caso é mostrada abaixo:

As pastilhas cerâmicas de SrRuO₃ foram preparadas de forma semelhante às de SrTiO₃, cujo procedimento foi descrito no paragrafo 4.1.1, e sinterizada a 1300 °C durante 24 hs. O pó de SrRuO₃ com excesso de RuO₂, foi preparado a partir de SrCO₃ e RuO₂ misturados mecanicamente, moidos manualmente em almofariz de ágata por uma hora e reagidos a 1300 °C durante 24 horas. A extrusão do material foi feita segundo o procedimento descrito no paragrafo 4.1.2. A quantidade de agente ligante, na forma de solução aquosa de concentração 0.1 g PVA/ml H₂O, foi adicionada em porcentagem em peso da ordem de 5% e foram necessárias duas passagens da massa plástica pela extrusora. As barras obtidas nesses processos de extrusão, que foram, posteriormente, usadas como nutrientes e sementes no experimento de crescimento de fibras, se mostraram mecanicamente flexíveis.

4.3.2 Principais dificuldades e resultados na preparação das fibras

As dificuldades na preparação das fibras desse novo composto, foram notadas desde os primeiros testes de puxamento de fibras a partir de nutrientes cortados de pastilhas cerâmicas quando foi observada altas taxas evaporação de compostos de Ru. Os testes foram feitos em um sistema LHPG horizontal otimizado. A razão entre as velocidades de puxamento e alimentação adequada para manter uma zona fundida estável foi da ordem de 1.0/0.8-0.9, para nutrientes cerâmicos sinterizados e 1.0/1.4 para os nutrientes extrudados não sinterizados. A geometria da zona fundida foi extremamente atípica (encolhida). As fibras puxadas de nutrientes cortados das pastilhas cerâmicas mostraram aparência policristalina com grãos grandes. As fibras puxadas de nutrientes extrudados tinham, no entanto, um melhor aspecto ainda que também mostrassem características policristalinas.

Figura 29 - Semente cerâmica de SrRuO_3 , obtida de cortes de uma pastilha sinterizada, e uma fibra crescida desse nutriente

Os primeiros estudos de composição por EDS utilizando o microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss DSM 960 estão resumidos nas tabelas VIa e VIb. Uma fotografia revelando a microestrutura interna e externa da interfase semente cerâmica sinterizada-fibra é mostrada na figura 29. Na tabela VIc estão listados os resultados do estudo de EDS feito na fibra crescida a partir de material extrudado.

Tabela VIa. Análise de composição por EDAX da fibra puxada a partir de nutrientes de SrRuO_3 obtidos de corte de pastilhas cerâmicas sinterizadas.

%ATOM Ru	% ATOM Sr	ESPECIFICAÇÕES
65.572	34.428	sem/fib - sem
50.247	49.753	sem/fib - fib
47.597	52.403	fib
49.760	50.240	sem
44.162	55.838	fib
66.687	33.313	sem/fib - sem
47.696	52.304	fib

Tabela VIb. Análise de composição por EDAX dos resíduos (pó) da tentativa de crescimento de SrRuO_3 nominal.

%ATOM Ru	%ATOM Sr
86.921	13.079
85.424	14.476
89.262	10.738
89.530	10.470
91.490	8.510

Tabela VIc. Análise de composição de fibra crescida a partir de nutrientes extrudados de pó de $\text{SrCO}_3+2\text{RuO}_2$ reagido

%ATOM Sr	%ATOM Ru	%ATOM Ti
65.508	34.492	-
64.844	34.998	0.158
65.549	34.451	-
64.856	35.064	0.081
65.157	34.777	0.066

4.4 Crescimento das fibras monocristalinas do Composto Sr_2RuO_4

As tentativas adicionais de produção de fibras monocristalinas de SrRuO_3 a partir de pó de SrRuO_3 extrudado em barras cilíndricas segundo o procedimento descrito no parágrafo 4.1.2, conduziram à obtenção de fibras monocristalinas de Sr_2RuO_4 .

Depois de algumas tentativas de crescimento de fibra feitas no sistema LHPG horizontal otimizado usando uma razão entre as velocidades de puxamento e de alimentação da ordem de 0.3/0.4, foi obtida uma fibra, aparentemente, de melhor aspecto que as anteriores. Sob microscópio óptico foram observadas, no material crescido, características de crescimento em camadas e testes de clivagens deixaram expostos planos cristalinos, de área considerável, paralelos ao eixo da fibra. Testes posteriores, onde foi repetido o procedimento de preparação das sementes e dos nutrientes e o experimento de crescimento, mostraram a sua completa reprodutibilidade.

A obtenção de fibras monocristalinas de Sr_2RuO_4 de boa qualidade foi muito importante pois um único trabalho publicado recentemente [35] sobre a preparação desse cristal menciona a utilização da técnica da convecção homogênea da zona flutuante e material fonte de composição quase estequiométrica ($\text{Sr}:\text{Ru}=2.0:1.1$). Altas taxas de evaporação de compostos de Sr e Ru, utilização de atmosfera de ar e barras preparadas do pó de Sr_2RuO_4 misturado com água e prensado em barras cilíndricas que logo foram sinterizadas em botes de aluminas a 1300°C foram reportadas nesta publicação. No crescimento dos monocristais pela técnica LHPG, foram usadas barras obtidas da extrusão de pó de SrRuO_3 misturado com agente ligante e secos em ar. O processo caracterizou-se por uma contração constante da zona fundida e as altas taxas de evaporação dos compostos de Ru segundo a equação:

Os experimentos de crescimento de cristais de Sr_2RuO_4 a partir de barras de Sr_2RuO_4 sinterizadas produziram cristais que possuíam núcleos de composição homogênea ($\text{Sr}:\text{Ru}:2:1$) coberto por uma casca policristalina rica em compostos de Sr. As fibras monocristalinas do mesmo composto crescidas no presente trabalho pela técnica LHPG a partir de pó de composição SrRuO_3 extrudado

e secos no ar encontrou-se uma composição homogênea (Sr:Ru=2:1) em todo seu volume. As fibras monocristalinas obtidas clivam facilmente em direções paralelas ao seu eixo, devido ao seu crescimento em camadas, e deixa expostos planos a-b do cristal, evidenciando sua cristalinidade. Esses resultados foram, recentemente, submetidos à publicação.

4.4.1 Resultado da caracterização de fibras do novo composto

Através de estudos de EDS foram encontradas regiões completamente homogêneas composicionalmente de proporção atômica 2:1 de Sr:Ru. Os resultados deste estudo são mostrados nas tabelas VII.

Tabela VIIa - Análise de composição de uma fibra obtida em primeiros testes a partir de nutrientes de SrRuO₃ extrudados / Fibra I

% ATOM Ru	%ATOM Sr	ESPECIFICAÇÕES
56.623	43.377	sem
60.784	39.216	sem/fib - sem
51.690	48.310	sem/fib - fib
45.367	54.633	fib
98.131	1.869	particula I sobre fibra
51.060	48.940	particula II sobre fibra

Tabela VIIb - Análise de composição de uma fibra obtida em primeiros testes a partir de nutrientes de SrRuO₃ extrudados / Fibra II

% ATOM Ru	%ATOM Sr	ESPECIFICAÇÕES
44.625	55.375	superfície externa
43.937	56.063	semente
99.587	0.4130	sem/fib- particulas

Tabela VIIC - Análise de composição de uma fibra obtida em segundos testes a partir de nutrientes de SrRuO_3 extrudados

% ATOM Ru	%ATOM Sr	ESPECIFICAÇÕES
34.690	65.310	região de duas fases
37.226	62.774	região de duas fases
34.608	65.392	região de duas fases
33.534	66.466	região macro
34.983	65.017	região micro
99.304	0.6960	particula brilhante
34.141	65.859	particula não brilhante
36.849	63.151	região de duas fases

Tabela VIId - Análise de composição de uma fibra obtida em ultimos testes a partir de nutrientes de SrRuO_3 extrudados/ Estudo da superfície e de um plano clivado

% ATOM Ru	%ATOM Sr	ESPECIFICAÇÕES
33.813	66.187	superfície externa
49.843	50.157	particula sobre a superf.
37.445	62.555	superfície/plano - particula
35.619	64.381	superfície - fios
29.196	70.804	plano - particula
99.107	0.8930	superfície - particula
34.381	65.619	plano - particula
46.976	53.025	sem/fib - sem
31.670	68.330	sem/fib - fib
55.519	44.481	nut/banda - abx da banda
50.524	49.476	sem
32.616	67.384	perif

Tabela VIIE - Análise de composição de uma fibra obtida em ultimos testes a partir de nutrientes de SrRuO_3 extrudados/ Estudo de outras fases e particulas

% ATOM Ru	%ATOM Sr	ESPECIFICAÇÕES
34.690	65.310	região de duas fases
37.226	62.774	região de duas fases
34.608	65.392	região de duas fases
33.534	66.466	região macro
34.983	65.017	região micro
99.304	0.6960	particula brilhante
34.141	65.859	particula não brilhante
36.849	63.151	região de duas fases

Figura 30 - Fotografia de Laue do plano a - b de uma fibra de Sr_2RuO_4 .

Figura 31 - Fotografia de uma fibra monocristalina de Sr_2RuO_4 (a barra de escala indica 1 mm).

A fotografia de Laue de um plano clivado paralelo ao eixo de uma das fibras e exposto perpendicularmente a um feixe de raios X é mostrada na figura 30, onde é evidenciada a estrutura monocristalina e a simetria de ordem 4 correspondente aos planos a-b. Dois estudos da orientação preferencial de crescimento das fibras foram efetuados no difratômetro de monocristal Enraf Nonius CAD4.

Os resultados destes estudos forneceram, como dimensões definitivas da cela unitária, os parâmetros cristalinos: $a=b=3.869(1)$ Å, $c=12.745(5)$ Å, os quais coincidem perfeitamente com os valores reportados para monocristais de Sr_2RuO_4 obtidos pela técnica da zona flutuante [36]. Uma fotografia de uma das fibras produzidas pela técnica LHPG é mostrada na figura 31.

5 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Vários trabalhos sobre titanatos e rutenatos foram publicados no transcurso desta pesquisa que motivaram a nossa perseverância em continuar pesquisando sobre os materiais Sr_2RuO_4 , SrTiO_3 , SrRuO_3 e as possíveis soluções sólidas monocristalinas $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$.

5.1 Resultados da preparação e caracterização de fibras monocristalinas de SrTiO_3

Chang et al. [49], Schneider [50] e Moos et al [51] forneceram recentemente informação sobre as complicações de manuseio no processamento de SrTiO_3 tanto na forma cerâmica como monocristalina. Chang et al. admitem que a preparação de cerâmicas de SrTiO_3 , via mistura convencional dos óxidos, é difícil devido à alta temperatura ($>1400^\circ\text{C}$) necessária para densificar o material e as dificuldades de sinterização dos pós que, possivelmente, se deve a: (i) as grandes dimensões e não uniformidade das partículas que resultam dos processos de pulverização mecânica, e (ii) à baixa reatividade dos pós causada pelas altas temperaturas de calcinação adotadas para tornar a matéria prima fase perovskita. É por esses motivos que, atualmente, há interesse em pesquisar métodos químicos que levem a resultados melhores e uma maior aplicabilidade deste composto. O trabalho referenciado é um dos exemplos dessa procura. Moos et al. fazem parte do grupo de pesquisadores alemães que como Waser et al. [52] tem dedicado muita atenção ao SrTiO_3 cerâmico e monocristalino. Já em 1990 os últimos reportaram um

procedimento necessário para diminuir o enriquecimento de TiO_2 entre os contornos de grão perovskitas durante a etapa de sinterização depois de ter-se feito um procedimento similar ao descrito no presente trabalho sobre a síntese dos reagentes do SrTiO_3 e a preparação de pastilhas verdes deste pó. Um outro procedimento reportado por eles é o tratamento térmico dos discos cerâmicos em atmosfera de oxigênio durante 6 h a 1073 K. Este último é necessário para recuperar o oxigênio perdido durante a preparação das pastilhas cerâmicas.

Estes resultados publicados sobre o SrTiO_3 cerâmico explicam parcialmente os nossos resultados nas tentativas de puxamento de fibras monocristalinas do material a partir de nutrientes cerâmicos utilizando a técnica LHPG, uma vez que um grande numero de vacancias de oxigênio, produzidas desde a calcinação da materia prima até a fusão do nutriente cerâmico, são aprisionadas no interior dos cristais, como consequência do rápido resfriamento que ocorre durante a solidificação da massa fundida. Esse mecanismo faz com que o cristal possua uma coloração escura típica relativa a essa deficiência. Como o crescimento do cristal ocorre a temperaturas muito altas ($\sim 2000^\circ\text{C}$), o tratamento térmico dos cristais nesta ordem de temperatura em atmosfera de oxigênio deve, portanto, devolver a transparência original do cristal de SrTiO_3 puro.

Ensaio desse tratamento térmico em atmosfera de oxigênio foram realizados a 1000°C durante 18 h, e em ar feitos a 1400°C e 1600°C durante 24 horas não deram as fibras de SrTiO_3 a qualidade ótica esperada. As limitações de temperatura máxima de operação do forno no primeiro caso e de adaptação de um sistema de fluxo de oxigênio ao forno no segundo caso não permitiram ensaios desses tratamentos térmicos em temperaturas maiores com fluxo de oxigênio.

Um outro fator, relacionado à técnica LHPG, que afetou consideravelmente a qualidade das fibras monocristalinas de SrTiO_3 , crescidas a partir de nutrientes cerâmicos sinterizados, é a geometria dos nutrientes. Os nutrientes cerâmicos sinterizados de seção transversal quadrada, obtidos de corte de pastilhas cerâmicas, mostraram-se inadequados para o crescimento cristalino devido à formação de uma zona fundida muito instável provocada pela incompatibilidade geométrica do feixe e a do nutriente na região onde ocorre a fusão. O anel circular do feixe do laser concentrado pelo espelho parabólico do sistema LHPG aquece primeiro radialmente uma porção interior do nutriente deixando de fundir o material que fica mais próximo dos cantos da seção transversal quadrada (ver figura 32). Tais cantos são fundidos posteriormente e caem sobre a zona fundida tomando o seu volume

instável. Tal comportamento foi contornado pela utilização de nutrientes cilíndricos sinterizados.

Figura 32 - Incompatibilidade de geometrias entre o laser de CO₂ focalizado e uma barra fonte de seção transversal quadrada

A quantidade de densidade dos nutrientes cerâmicos também possui grande importância para a obtenção de fibras monocristalinas de alta qualidade do composto de SrTiO₃. Este fator é bastante marcante em nutrientes cerâmicos sinterizados de seção transversal quadrada cortados de pastilhas cerâmicas. Foi observado que o valor crítico dessa grandeza, para manter uma zona fundida aceitavelmente estável, é da ordem de 60% da densidade teórica do material.

A influência desses fatores limitantes nos processos de preparação, ou seja, a criação e conservação de vacâncias de oxigênio, uma distribuição inadequada de tamanho de partículas reagentes, e a incompatibilidade de geometrias entre o nutriente e o feixe laser concentrado, puderam ser minimizadas com a preparação de nutrientes diretamente dos reagentes do SrTiO₃ (SrCO₃ e TiO₂), misturados em proporções molares estequiométricas, não sinterizados e com geometria cilíndrica, onde o processo de extrusão foi de utilidade fundamental. Esse procedimento adotado neste trabalho se reveste de grande importância uma vez que, dentro das publicações sobre crescimento de fibras monocristalinas utilizando a técnica LHPG, foi encontrado apenas um trabalho sobre crescimento de fibras monocristalinas de outro material [12] que menciona explicitamente o uso do processo de extrusão para a preparação dos nutrientes. Seus resultados são, entretanto, pouco expressivos quando comparados com os do presente trabalho. Já a literatura científica sobre cerâmicas [53] reporta a utilização da técnica de extrusão para a preparação de

nutrientes de Al_2O_3 para a produção de fibra monocristalina que, devido as propriedades peculiares desse óxido (extremamente estável), não apresenta maiores dificuldades em sua preparação através da técnica LHPG.

5.2 Resultados das tentativas de preparação de fibras monocristalinas de SrRuO_3 pelo método de LHPG

A obtenção de fibras monocristalinas de SrRuO_3 pela técnica LHPG a partir de material estequiométrico ou enriquecido com RuO_2 para compensar as perdas de Ru se mostrou inviável devido à tendência do composto à formação de bifases desde a calcinação dos seus reagentes [53], às baixas densidades dos nutrientes e das semente extrudadas ou obtidas do corte de pastilhas, à dificuldade de utilizar uma atmosfera apropriada de crescimento e, principalmente, à alta taxa de sublimação dos compostos de rutênio. Este último fator faz com que o material mude de composição na fusão provocando a formação da fase sólida Sr_2RuO_4 .

Nas tentativas de crescimento de monocristais volumétricos desse composto atualmente a técnica de fluxo é usada [54]. A preparação do SrRuO_3 na forma monocristalina hoje é procurada no formato de filme fino, principalmente pela sua aplicação tecnológica em dispositivos heteroestruturais com material supercondutor. As técnicas utilizadas nesses processos, bastante sofisticadas, demandam condições especiais de atmosfera e temperatura.

Essas informações sobre as dificuldades na preparação de monocristais desse composto, bem como de sua importância tecnológica, motivaram a insistência nas tentativas da produção das fibras descritas no presente trabalho uma vez que a preparação de fibras de compostos que fundem inclusive incongruentemente é uma possibilidade que oferece a técnica LHPG (possibilidade que é impossível por outras técnicas de fusão). As complicações que apareceram durante essas tentativas foram importantes para a descoberta de um novo caminho, mais eficiente, para a obtenção das fibras do composto Sr_2RuO_4 , igualmente muito complicada de se obter por outras técnicas e de amplo interesse teórico e tecnológico. Esta informação foi submetida para apresentação em um congresso internacional [55] bem como submetida a publicação em revista. Esses resultados, e os outros relacionados com estudos no sistema SrO-RuO_2 , seguramente contribuíram para os futuros trabalhos sobre as propriedades físicas e químicas do sistema SrO-RuO_2 ainda bastante desconhecidas.

5.3 Resultados da preparação e a caracterização da solução sólida $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$

Os resultados anteriores relativos a obtenção de fibras monocristalinas das soluções sólidas de SrTiO_3 e SrRuO_3 forneceram alguns conhecimentos sobre o comportamento individual de cada um dos componentes. Por um lado, baixas taxas de puxamento e de alimentação simultâneas produzem fibras de composição não homogêneas, compostas de uma casca exterior rica em compostos de rutênio que envolve um núcleo monocristalino bastante deficiente de Ru. Por outro lado, a possibilidade de obtenção de material monocristalino convenientemente dopado a partir de material não reagido parece reduzir-se nesta solução sólida onde o RuO_2 participa como terceiro integrante no nutriente e na semente. O primeiro fator não é mais do que uma migração compulsiva (difusão) das espécies atômicas presentes na fase fundida para posições mais estáveis. É difícil dizer exatamente como é que se produz tal migração mais certamente o forte gradiente térmico radial e vertical do laser concentrado na técnica LHPG são fatores que não podem ser ignorados. As características da migração de rutênio observadas indicam que ocorre uma difusão desta espécie atômica tanto na direção vertical como na radial em níveis comparáveis e isso, segundo a literatura [56], deveria produzir uma considerável oscilação considerável na fase fundida durante o processo de crescimento. Essas oscilações, entretanto, não foram observadas nos experimentos deste trabalho. Provavelmente essas características sejam devidas a um comportamento particular do rutênio já incorporado que funde e solidifica praticamente como um metal comum, afetando a reatividade das outras espécies atômicas presentes, Sr e Ti, e que provoca uma estrutura monocristalina mais inhomogênea. Apesar de todas essas limitações, foi possível crescer material que se mostrou monocristalino sem previo polimento graças à eliminação das inhomogeneidades características das baixas velocidades de crescimento, através do uso de taxas de puxamento e alimentação maiores que também permitiram elevar o nível de Ru incorporado. Esse aumento da incorporação poderia indicar a conveniência do uso de taxas de puxamento e alimentação ainda maiores mas isso, possivelmente, conduziria à produção de fibras celulares e não monocristalinas. A incorporação de Ru na solução sólida $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ fica, portanto, muito limitada e toma-se um compromisso entre as velocidades de puxamento e alimentação com o grau de rutênio já incorporado através de processos de calcinação dos reagentes SrCO_3 , TiO_2 e RuO_2 quando as tentativas de crescimento da fibra monocristalina é efetuada em ar. Um outro modo de preparação possível destas

soluções sólidas poderia ser a mistura estequiométrica de quantidades molares apropriadas de SrTiO_3 e de Ru metálico, a qual não foi experimentada neste trabalho, nem tinha sido reportada pela literatura até a presente data. Uma das razões de justificar a ausência dessas informações possivelmente está relacionada com o fato de que os compostos de Ru e o Ru metálico são de alto custo e suas taxas de sublimação são elevadas quando aquecidos.

6 - SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

Devido ao fato de que os processos de extrusão mostraram-se extremamente práticos em comparação com os outros processos na preparação de nutrientes e sementes adequadas para o crescimento estável de fibras da solução sólida $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ e dos compostos SrTiO_3 e Sr_2RuO_4 , e devido ao fato de que muito pouco tem sido publicado acerca da efetividade desse processo e de sua relação com a qualidade das fibras crescidas, é importante desenvolver um trabalho complementar destinado a responder essas questões. Esse trabalho, possivelmente, poderia relacionar as principais propriedades químicas e termodinâmicas com os métodos de preparação dos nutrientes através do processo de extrusão ou pelo longo processo convencional de preparação da pastilha ou cristal, com posterior corte e limpeza dos pedestais.

Algumas dificuldades experimentais relacionadas com a caracterização de amostras foram superadas no presente trabalho, outras permaneceram. O porta-amostra utilizado para a medida de resistividade em fibras mostrou-se suficientemente bom para medidas em amostras isolantes, semicondutoras e metálicas, tais como o SrTiO_3 , a solução sólida $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$, $x=0.05$ e do composto Sr_2RuO_4 . As medidas de resistividade deste último ainda não são conclusivas.

Por outro lado, as medidas de constante dielétrica nas fibras tomaram-se extremamente laboriosas devido ao grande número de fibras que devem ser crescidas com as mesmas características, quando o método convencional é utilizado. Para tal caracterização talvez seja melhor, no futuro, a implementação de novas técnicas onde a quantidade e o manuseio das fibras seja otimizado. Um exemplo de

tais técnicas á a que Bhalla e Yamamoto adotaram para fibras monocristalinas do tipo $A_2B_2O_7$ [55].

Finalmente, pelas características externas das fibras da solução sólida de $SrTi_{1-x}Ru_xO_3$, e de Sr_2RuO_4 ou seja, cores escuras, tomou-se difícil fazer caracterização visual e composicional por uma via diferente ao microscópio eletrônico de varredura. Esse obstáculo, para o tipo particular de material mencionado, poderia ser superado através da implementação de técnicas químicas ou similares que permitissem fazer a mesma análise com similar grau de confiabilidade.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BURRUS, C. A.; STONE, J. Single-crystal fiber optical devices: a Nd:YAG fiber laser. *Appl. Phys. Lett.*, v. 26, n. 6, p. 318-20, 1975.
- [2] FEIGELSON, R. S. Pulling optical fibers. *J. Crystal Growth*, v. 79, n. 1-3 (part 2), p. 669-80, 1986.
- [3] TISSUE, B. M. et al. Laser-heated pedestal growth of laser and IR-upconverting materials. *J. Crystal Growth*, v. 109, n. 1-4, p. 323-8, 1991.
- [4] CHENG, J. C.; HU, C. Measurement of the float-zone interface shape for lithium niobate. *J. Crystal Growth*, v. 149, n. 1/2, p. 87-95, 1995.
- [5] ERDEI, S.; AINGER, F. W. Crystal growth of YVO₄ using the LHPG technique. *J. Crystal Growth*, v. 128, n. 1-4, p. 1025-30, 1993.
- [6] TAGAKI, K.; ISHII, M. Growth of LaB₆ single crystals by laser heated floating zone method *J. Crystal Growth*, v. 40, n. 1, p. 1-5, 1977
- [7] SAIFI, M. et al. Growth of tetragonal BaTiO₃ single crystal fibers. *J. Mater. Res.*, v. 1, n. 3, p. 452-6, 1986.
- [8] FOULON, G. et al. Laser Heated Pedestal Growth and optical properties of Yb³⁺-doped LiNbO₃ single crystal fibers. *Chem. Phys. Lett.*, v. 245, n. 6, p. 555-60, 1995
- [9] FOULON, G. et al. Laser Heated Pedestal Growth and spectroscopical properties of neodymium doped Ba₂NaNb₅O₁₅ single crystal fibers. *Chem. Phys. Lett.*, v. 249, n. 5/6, p. 381-6, 1996
- [10] SBIR-NASA. High temperature single crystal fiber for ceramic composites. Program solicitation 95-1, 1995.

- [11] PHOMSAKA, Y; CHANG, R.S.F; DJEU, N. Novel implementation of laser heated pedestal growth for the rapid drawing of sapphire fibers. *Rev. Sci. Instrum.*, v. 65, n. 12, p. 3860-1, 1994.
- [12] SIGALOVSKY, J.; HAGGERTY, J. S.; SHEEHAN, J. E. Growth of spinel single crystal fibers by the laser-heated floating-zone technique and their characterization as high temperature reinforcements. *J. Crystal Growth*, v. 134, n. 3-4, p. 313-24, 1993.
- [13] NASON, D. O.; YEN, C. T.; TILLER, W. A. Measurement of optical properties of some molten oxides. *J. Crystal Growth*, v. 106, n. 2/3, p. 221-6, 1990.
- [14] FARMER, S. C.; SAYIR, A. Cellular fibers. *Ceram. Eng. & Sci. Proc.*, v. 16, n. 5, p. 1101-3, 1995.
- [15] YACOBY, E. R. et al. Magnetic Irreversibility in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ fiber irradiated by neutrons. *Phys. Rev. B*, v. 50, n. 17, p. 13027-30, 1994.
- [16] DE LA FUENTE, G. F.. et al.. Wavelength dependence in laser floating zone processing. A case study with Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductors. *Adv. Mater.*, v. 7, n. 10, p. 853-6, 1995.
- [17] NASSAU, K.; MILLER, A. E. Strontium titanate: an index to the literature on properties and the growth of single crystals. *J. Crystal Growth.*, v. 73, n. 6, p. 1654-62, 1990.
- [18] WILLIAMS, T. et al. New layered perovskites in the Sr-Ru-O system: A transmission electron microscope study. *Mat. Res. Bull.*, v. 26, n. 5, p. 763-70, 1991.
- [19] EOM, C. B. et al. Fabrication and properties of epitaxial ferroelectric structures with (SrRuO_3) isotropic metallic oxide electrodes. *Appl. Phys. Lett.*, v. 63, n. 18, p. 2570-2, 1993.
- [20] CUFFINI, S. L.; CARBONIO, R.E. Preparation and characterization of solid solutions $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ perovskite. *Ferroelectrics*, v. 155, n. 1-4, p. 165-70, 1994
- [21] BEDNORZ, J. G. et al. Phase diagram of the $(\text{LaAlO}_3)_{1-x}(\text{SrTiO}_3)_x$ solid slution system, for $x \leq 0.8$. *J. Crystal Growth*, v. 109, n. 1-4, p. 323-8, 1991.
- [22] BALASHOVA, E. et al. Interdigital transducer application for the ultrasonic study of SrTiO_3 in the quantum paraelectric region. *Solid State Comm.*, v. 94, n. 1, p. 17-20, 1995.
- [23] KNOTT, L. C.; COCKROFT, N. J.; WRIGHT, J. C. Site-selective spectroscopy of erbium-doped SrTiO_3 , Sr_2TiO_4 e $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. B*, v. 51, n. 9, p. 5649-5658, 1995.
- [24] KUSSMAUL, E. et al. Superconductor-insulator-superconductor tunneling in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ grain boundaries. *Appl. Phys. Lett.*, v. 63, n. 20, p. 2824-6, 1993.
- [25] SUGAR, T.; HASEGAWA, S.; O'HARA, G. Growth of strontium titanate single crystals from molten salts. *Jap. J. Appl. Phys.*, v. 7, n. 4, p. 358-62, 1968.

- [26] AKHTAR, M. J.; AKHTAR, Z. -U. -N.; JACKSON, R. A. Computer simulation studies of strontium titanate. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 78, n. 2, p. 421-8, 1995
- [27] WILD, R. L.; ROCKAR, E. M.; SMITH, J. C. Thermochromism and electrical conductivity in doped SrTiO₃. *Phys. Rev. B*, v. 8, n. 8, p. 3828-35, 1973.
- [28] MOHAPATRA, S. K.; WAGNER, S. J. Electrochromism in nickel-doped strontium titanate. *J. Appl. Phys.*, v. 50, n. 7, p. 5001-6, 1976
- [29] KOSEVA, I.; ILIEV, K.; PESHEV, P. Region of the SrTiO₃ phase in the system SrO-TiO₂-Li₂O-B₂O₃. *Mat. Res. Bull.*, v. 26, n. 7, p. 659-66, 1991
- [30] MENG, J. et al. Photoluminescence in nanocrystalline BaTiO₃ and SrTiO₃. *Phys. Lett. A*, v. 205, n. 1, p. 72-6, 1995.
- [31] JONES, C. W. et al. The structure of SrRuO₃ by time-of-flight neutron powder diffraction. *Acta Cryst. C*, v. 45, n. 3, p. 365-7, 1989.
- [32] RAO, C. N. R. et al. Study of the magnetic and electrical properties of perovskite oxides and the corresponding two dimensional oxides of K₂NiF₄ structure. *J. Crystal Growth*, v. 72, n. 1, p. 14-23, 1988
- [33] MALLIKA, C.; SREEDHARAM, O. M. Potentiometric determination of the thermodynamic stability of SrO-RuO₂ system. *J. Alloys Comp.*, v. 191, p. 219-22, 1993.
- [34] NEUMEIER, J. J.; CORNELIUS, A. L.; SCHILLING, J. S. Influence of pressure on the ferromagnetic transition temperature of SrRuO₃. *Phys. B*, v. 198, n. 4, p. 324-8, 1994
- [35] LICHTENBERG, J. . et al. Sr₂RuO₄ : A metallic substrate for the epitaxial growth of YBa₂Cu₃O_{7-s}. *Appl. Phys. Lett.*, v. 60, n. 9, p. 1138-40, 1992.
- [36] MAENO, Y. et al. Superconductivity in a layered perovskite without copper. *Nature*, v. 372, n. 6506, p. 532-4, 1994.
- [37] SHIRAKAWA, N. S. et al. Novel Hall-coefficient behavior in superconducting Sr₂RuO₄. *J. Phys. Soc. Japan*, v. 64, n. 4, p. 1067-71, 1995.
- [38] LU, Z. et al. Growing single crystal fibers. *J. Optoelect.*, v. 7, n. 1, p. 31-39, 1992.
- [39] SHARP, J. H. et al. Dopant incorporation in single-crystal fiber growth by the laser-heated miniature pedestal growth technique. *J. Crystal Growth*, v. 131, n. 3/4, p. 457-64, 1993.
- [40] OHARA, Y.; KOUMOTO, K.; YANAGIDA, H. . Effect of crystal-axis orientation on dielectric properties of ceramics prepared from fibrous barium titanate. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 77, n. 9, p. 2327-31, 1994.

- [41] CRAWFORD DUNLAP Jr, W. An introduction to semiconductors. J. Wiley & Sons, 1957, p. 187-9.
- [42] REYES ARDILA, D. et al. Preparation and characterization of SrTiO_3 ceramics obtained via a new process of solid state reaction. / Apresentado ao XVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu, 1995/
- [43] REYES ARDILA, D. et al. Characterization of SrTiO_3 ceramics for single crystal fiber growth. In: 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindoia, Brasil. *Anais*. ABC, 1995, p.
- [44] REYES ARDILA, D. et al. SrTiO_3 single crystal fibers grown by Laser-Heated Pedestal Growth (LHPG). *Ferroelectrics*, numero especial a ser publicado. /Apresentado ao 8th European Meeting on Ferroelectrics, Nijmegen, The Netherlands, 1995/
- [45] ACKLEY, G. A.; REED, J. S. Body parameters affecting extrusion. In: MANGELS, J. A.; MESSING, G. L., ed. *Advances in Ceramics - Forming of Ceramics*. Columbus, The American Ceramic Society, 1984, p. 193-219.
- [46] RICHESON, D. W. Modern Ceramic Engineering. New York, Marcell Dekker, 1992, p. 478-88.
- [47] ONODA Jr., G. Y.; HENCH, L. L. Ceramic processing before firing. New York, J. Wiley & Sons, 1978, p. 391-411.
- [48] PONNUSAMY, D.; RAVI-CHANDAR, K. Extrusion Of superconducting wires of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *J. Mater. Res.*, v. 8, n. 2, p. 267-271, 1993.
- [49] CHANG, H.-Y.; LIU, K.-S.; LIN, I.-N. Conventional and microwave sintering of SrTiO_3 . *J. Mater. Res.*, v. 10, n. 8, p. 2052-9, 1995.
- [50] SCHNEIDER, J. R. Condensed matter research using high energy synchrotron radiation. *Condensed Matter News.*, v. 4, n.5, p. 11-19, 1995.
- [51] MOOS, R.; MENESKLOU, W.; HÄRDTL, K. -H. Hall mobility of undoped n-type conducting strontium titanate single crystals between 19 K and 1373 K. *Appl. Phys. A.*, v. 1, p. 389-95, 1995.
- [52] PIRAMOON, M. R. et al. Nanoceramics. In: FREER, R. , ed. *Fabrication and use of 'green'sol- derived nanophase alumina feedstock rods for producing laser melt grown single crystal alumina fibers*. London, The institute of materials, 1992, p. 135-42.
- [53] KOBAYASHI, H. et al. Structural characterization of the orthorhombic perovskites :[ARuO_3 (A=Ca, Sr, La, Pr)]. *Mat. Res. Bull.*, v. 29, n. 12, p. 1271-80, 1994.
- [54] ALLEN, P. B. et al. Transport properties, thermodynamic properties, and electronic structure of SrRuO_3 . *Phys. Rev. B*, v. 53, n. 8, p. 4393-8, 1996.

[55] REYES ARDILA, D. et al. Single crystal growth of Sr_2RuO_4 by laser-heated pedestal growth (LHPG). /Trabalho submetido ao XVII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Seattle (USA), 1996/

[56] SHARP, J. H. et al. Instability in the growth of $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ single-crystal fibers. *J. Crystal Growth*, v. 140, p. 79-83, 1994.

[57] YAMAMOTO, J. K.; BHALLA, A.S. Microwave dielectric properties of layered perovskite $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ single-crystal fibers. *Mat. Lett*, v. 10, n. 11/12, p. 497-500, 1991.